ORSAY
Série
N°

CNRS
N° 1678

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel BLOYET

Problèmes physiques liés à la mesure des très basses températures par R.M.N. : Etude des alliages dilués de manganèse dans le cuivre.

Soutenue le 18 juin 1976 devant la Commission d'Examen

MM. P. GRIVET, Président
J. FRIEDEL
D. CRIBIER
R. TOURNIER
H. ALLOUL
E. VAROQUAUX

ORSAY
Série
N°

CNRS
N°1678

T H E S E
présentée

A L'UNIVERSITE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel BLOYET

Problèmes physiques liés à la mesure des très basses températures par R.M.N. : Etude des alliages dilués de manganèse dans le cuivre.

Soutenue le 18 juin 1976 devant la Commission d'Examen

MM. P. GRIVET, Président
J. FRIEDEL
D. CRIBIER
R. TOURNIER
H. ALLOUL
E. VAROQUAUX

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Monsieur le Professeur P. Grivet a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire; je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Eric Varoquaux m'a conseillé tout au long de la préparation de cette thèse qu'il a dirigée, il a de plus participé très activement à toutes les expériences et je lui en suis particulièrement reconnaissant.

J. Seiden qui s'est penché sur la théorie des verres de spins et P. Piéjus qui m'a assisté dans le traitement des données m'ont apporté une précieuse collaboration.

Je remercie H. Alloul qui m'a beaucoup aidé par sa connaissance des alliages dilués. Il a de plus très aimablement mis à notre disposition ses échantillons de CuMn.

A.C. Ghozlan, M. Sudraud et C. Vibet m'ont apporté leur amical concours et je les en remercie vivement.

Je remercie également O. Avenel, P. Bernier, O. Mac Laughlin, R. Tournier avec lesquels j'ai eu de stimulantes conversations.

J. Coustham, D. Duret, P. Gonord, D. Le Fur ont contribué par leur collaboration technique à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier M. Gauthier et P. Aymard pour leur aide dans la préparation et l'exécution des expériences.

Messieurs G. Ouradou et M. Huissier ont assuré de manière très régulière la fourniture de l'hélium liquide.

La dactylographie de ce texte a été effectuée d'une manière très experte par Madame Giordano qui a gentiment accepté ce surplus de travail aidée en cela par Madame Godinho.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548104_0002

AVANT PROPOS

Ce travail porte sur les problèmes physiques liés à la mesure des très basses températures par résonance magnétique nucléaire. Il est organisé comme suit :

- Préambule
- Chapitre I - Thermométrie par résonance magnétique nucléaire.
- Chapitre II - Le CuMn en régime de verre de spins.
- Chapitre III - Electronique du thermomètre et dispositifs cryogéniques associés.

Les formules, les figures et les références sont numérotées par chapitre.

Les formules sont identifiées de la façon suivante (1),

Les références de la façon suivante [1].

Les références se trouvent à la fin des chapitres auxquels elles se rapportent.

Les renvois d'un chapitre à un autre sont précédés par le numéro du chapitre écrit en chiffres romains.

La table des matières et la liste des symboles utilisés se trouvent à la fin de l'ouvrage.

PREAMBULE

Je présente dans ce mémoire l'essentiel d'un travail qui a porté d'une part sur la thermométrie de précision par résonance magnétique nucléaire (RMN), d'autre part sur un problème physique dans les métaux presque purs à très basse température : l'étude par RMN de la dynamique des spins d'impuretés dans l'alliage dilué de manganèse dans le cuivre (CuMn) en phase de verre de spins.

THERMOMETRIE

La mesure des températures dans la zone des millikelvin est un problème majeur que se doit de résoudre tout laboratoire de cryogénie. Dans la gamme de l'hélium pompé, la température est déterminée par référence aux échelles internationales pratiques de pression de vapeur de l'hélium quatre (T_{58}) et de l'hélium trois (T_{62}). En deçà de 0,8 K, le terme correctif qui résulte des effets thermomoléculaires devient de l'ordre de grandeur des pressions de vapeur qui sont exponentiellement évanescentes, cette méthode devient inapplicable. Nous entrons alors dans un domaine où l'on a le plus souvent recours, pour accéder à la température, à la mesure de la susceptibilité initiale d'un corps à comportement magnétique. Le nitrate double de cérium et de magnésium (CMN) est le plus approprié et le plus couramment utilisé. Ce sel suit une loi de susceptibilité de type Curie Weiss avec une température d'ordre voisine de 1,5 mK ; les incertitudes sur les corrections de champ démagnétisant et les variations de composition chimique du sel limitent la précision de ce type de mesure à $\Delta T \simeq 1$ mK.

L'intérêt de la méthode employée dans ce travail résulte du comportement de l'aimantation nucléaire qui est pour la plupart des corps presque purement paramagnétique et de la sélectivité qu'offre la technique de résonance magnétique nucléaire. Les premières investigations expérimentales ont été menées à Oxford par Walstedt et al (1) en 1965. Compte tenu de la position avancée de l'Institut d'Electronique Fondamentale en RMN et en électronique de pointe, Eric Varoquaux choisit en 1968 de développer un thermomètre à RMN pulsée. Ces acquis permirent à O. Avenel et al (2) d'obtenir très rapidement une précision

de mesure (1 à 2%) comparable à celle des autres méthodes utilisées jusqu'alors. Il fut donc décidé de tirer le parti le plus avantageux de cette situation en améliorant la précision d'un ordre de grandeur au prix d'efforts portant sur la qualité de l'instrumentation et le soin dans la mesure. Cette façon d'opérer a été adoptée depuis par de nombreux laboratoires; on citera par exemple les travaux de Aalto et al (3) à Helsinki, ceux de Sites et al (4) à l'Université de Cornell et ceux de Anufriev et al (5) à Moscou.

La résonance magnétique nucléaire des métaux purs offre deux lois indépendantes qui permettent d'accéder à la connaissance de la température. Ces deux lois, la loi de Curie et la loi de Korringa, sont fondées sur les principes généraux de la mécanique statistique. Les spins nucléaires d'un métal étant en interaction faible entre eux et avec le réseau forment un ensemble idéal de Gibbs. Les différents niveaux d'énergie sont peuplés proportionnellement au facteur de Boltzmann. L'aimantation nucléaire varie de façon inversement proportionnelle à la température, conformément à la loi de Curie, tant que l'énergie Zeeman d'un spin est très inférieure à l'énergie thermique $k_B T$. Cette première loi est complétée par la loi de Korringa qui fait intervenir le système des électrons de conduction et, par leur intermédiaire, le principe d'exclusion de Pauli. A partir de considérations très générales, Kadanoff et Nozières (6) ont montré que le temps de relaxation spin-réseau d'un métal pur varie également de façon inversement proportionnelle à la température.

Dans le but de prouver expérimentalement, aux très basses températures, l'exactitude de ces deux lois à la précision souhaitée pour la thermométrie (soit quelques 10^{-3}), nous avons effectué un certain nombre de vérifications systématiques. Ces vérifications nous ont également permis de confirmer la qualité intrinsèque de notre appareillage et de nos échantillons. Nous avons tout d'abord, par comparaison à l'échelle de pression de vapeur T_{62}, observé à 10^{-3} près l'évolution suivant la loi de Curie de l'aimantation nucléaire de nos échantillons métalliques de grande pureté. Nous avons, sur une gamme très étendue de température (25 mK - 2K), montré que les variations des aimantations nucléaires de deux métaux différents, le cuivre et l'aluminium, sont identiques à $2\ 10^{-3}$ près. Ensuite, déduisant la température des mesures d'aimantation, nous avons, sur cette même gamme de travail, apporté la preuve en laboratoire que l'évolution des temps de relaxation spin-réseau du cuivre, de l'aluminium et du platine est conforme à 1% près à la loi de Korringa. Enfin, nous avons démontré expérimentalement l'invariance en dessous de 4,2 K de la largeur de raie des métaux purs étudiés.

Je pense que les différentes vérifications qui viennent d'être mentionnées constituent une confirmation définitive de la validité de la thermométrie par RMN. En effet, des déviations éventuelles entre températures statistique et thermodynamique seraient d'une part les mêmes dans les lois de Curie et de Korringa, d'autre part indépendantes de la nature de l'échantillon métallique, ce qui semble bien difficile à admettre. De plus, en premier lieu, la loi de Korringa a été confirmée sur une grande plage de température au-dessus de 1 K, en second lieu, nos propres observations confirment, avec une grande précision, l'exactitude de la loi de Curie entre 1 K et 2 K. Nous pouvons donc extrapoler avec une certaine confiance ces deux lois aux températures inférieures.

Cette preuve de l'identité des échelles thermodynamique et statistique s'appuie également sur les faits expérimentaux suivants. Tout d'abord, la variation en température de la pression osmotique - mesurée grâce à une jauge de London - de la solution saturée d'hélium 3-hélium 4 qui baigne les échantillons est conforme à la prédiction des modèles théoriques les plus complets (7) reliant les propriétés thermodynamiques des mélanges entre elles. Ensuite, les températures des points caractéristiques de la courbe de fusion de l'hélium trois, obtenues par ce procédé, sont en excellent accord (8) avec les résultats des mesures thermodynamiques directes fondées sur l'utilisation de l'équation de Clapeyron.

Ce travail apporte une preuve définitive de la validité de la thermométrie par RMN. La précision obtenue est de $2\ 10^{-3}$. L'excellence de ce résultat montre que cette méthode surclasse tous les autres procédés thermométriques employés jusqu'à ce jour dans cette gamme de température. Ce degré de précision est obtenu par l'emploi d'échantillons métalliques de haute pureté; des anomalies de comportement rencontrées lors de l'étude du platine nous ont rappelé, s'il en était besoin, l'importance capitale que revêt pour ce type de mesure la présence, même en infime quantité (quelques ppm), d'impuretés magnétiques.

LE CuMn EN REGIME DE VERRE DE SPINS.

Ce travail de thermométrie, indispensable en lui-même pour les autres mesures physiques entreprises au laboratoire sur les propriétés d'équilibre des mélanges ^3He-^4He, nous a ainsi amenés au problème des impuretés magnétiques dans une matrice de métal noble. L'étude de ce problème dans sa généralité est proprement colossale. De nombreux facteurs entrent en ligne de compte : les natures de la matrice et de l'impureté, l'état métallurgique de l'alliage, les paramètres physiques - température, concentration, champ magnétique -. La complexité des différents mécanismes qui couplent les impuretés, le système des électrons, et

celui des noyaux hôtes, procure une grande richesse de phénomènes qui peuvent se regrouper en deux catégories : les alliages soumis à l'effet Kondo et les verres de spins. L'effet Kondo a trait au comportement des impuretés isolées qui perdent, au voisinage d'une température T_K, leur caractère magnétique.Dans leur état paramagnétique, les impuretés interagissent entre elles par des forces magnétiques directes ou d'échange. Lorsque l'énergie d'interaction de paire devient, en moyenne, de l'ordre de l'énergie thermique, le système tombe dans un état magnétique gelé aléatoire appelé verre de spins. Si l'étude de l'effet Kondo par RMN de la matrice a déjà été entreprise par quelques groupes expérimentaux, et en particulier pour le cas CuMn, CuCr, CuFe aux températures de l'hélium pompé par H. Alloul et P. Bernier (9), celle des verres de spins est essentiellement inexistante : nous notons seulement l'étude sur CuMn de Heeger et al (10) qui n'est consacrée qu'aux mesures de largeur de raie du cuivre. Nous avons donc décidé d'orienter nos recherches vers l'étude de la RMN de la matrice dans la zone de verre de spins. Pour ce faire, nous avons choisi le CuMn dont la température de Kondo est de 2 mK et la température T_G d'apparition des interactions est de 2 mK par ppm et nous avons retenu des valeurs de concentration - c=12, 20, 43 ppm - qui sont bien adaptées à notre gamme de travail.

La RMN de la matrice est influencée de trois manières par la présence d'impuretés magnétiques. La première consiste en l'exclusion de la résonance des noyaux très proches des impuretés. La seconde provient de la distribution des champs hyperfins et se manifeste par un élargissement inhomogène de la raie de résonance. La dernière traduit l'effet des mouvements des spins électroniques d'impuretés et correspond à une accélération de la relaxation spin-réseau du métal hôte. Le premier effet est négligeable à nos concentrations quel que soit l'état du système d'impuretés - spins libres ou verre de spins-.Le second est notable même à nos concentrations; il est, dans nos conditions de champ et de température, proportionnel à l'aimantation macroscopique de l'alliage quel que soit le régime d'impuretés considéré. Le dernier effet s'est révélé le plus intéressant ; le changement de régime du système d'impuretés se répercute en effet sur la relaxation Zeeman du métal hôte par une modification importante de la forme et de la vitesse de recroissance de l'aimantation nucléaire. Précisons maintenant ce dernier point.

A haute température, la relaxation spin réseau de la matrice est le produit de l'évolution naturelle de Korringa en $\mathrm{Exp}(-t/T_{1K})$ et de la contribution des impuretés en $\mathrm{Exp}(-t/T_{1imp})$. Nos mesures de T_{1imp} confirment, pour cette gamme de travail, celles de H. Alloul et P. Bernier (9). Aux plus basses températures ($T < T_G$), l'apport des impuretés devient de la forme $\mathrm{Exp}(-\sqrt{t/T})$;

aux températures intermédiaires, il évolue de façon régulière entre ces deux comportements extrêmes. La forme de recroissance en $\mathrm{Exp}(-\sqrt{t/\tau})$ est caractéristique d'un régime de fissuion nucléaire bloquée. Une tentative d'interprétation dans ce sens de nos résultats expérimentaux s'est heurtée à la difficulté suivante : nous n'avons pu trouver de processus de blocage de cette diffusion relié à l'apparition des interactions entre impuretés. Nous nous sommes alors reportés, suivant une idée de H. Alloul, vers une interprétation tenant compte de l'inhomogénéité spatiale du rythme de fluctuation des impuretés en régime de verre de spins. Nous avons ainsi déterminé la distribution $P(T_1)$ des temps de relaxation nucléaire locaux. Cette distribution a les caractéristiques suivantes : la probabilité d'observation des temps très courts est nulle, son maximum se situe au voisinage de $\tau/5$ et son allure asymptotique aux temps longs est en $\mathrm{Exp}\ (-T_1/4\tau)$. Cette dernière caractéristique correspond à la forme de relaxation en $\mathrm{Exp}(-\sqrt{t/\tau})$. Les temps τ observés, qui sont de l'ordre de 0,2 s pour c=43 ppm, traduisent une augmentation de la densité spectrale des fluctuations des impuretés aux basses fréquences et donc un ralentissement du mouvement des spins électroniques. Par une analyse quantitative de nos résultats, nous avons tenté de remonter au temps de corrélation de ces mouvements. A haute température, le mécanisme responsable de la relaxation nucléaire du cuivre est celui proposé par Benoit, de Gennes, Silhouette (B.G.S) (11). Il n'est pour l'instant pas déterminé de façon sûre dans la phase de verre de spins. Deux possibilités s'offrent à nous. Soit le mécanisme est de type longitudinal dipolaire : le temps de corrélation est alors d'environ 10^{-7} s et l'évolution en fréquence de la densité spectrale $J(\omega)$ de ces fluctuations présente un maximum au voisinage de $\omega = 10^7$ rad/s. Soit ce mécanisme est encore de type BGS : il faut alors pour expliquer nos résultats supposer que les axes de quantification des spins électroniques et nucléaires ne sont pas confondus. Cette hypothèse est physiquement très plausible quand la largeur de la distribution des champs moléculaires est appréciable devant la valeur du champ appliqué. Le temps de corrélation d'impureté peut alors évoluer dans une gamme dont l'étendue maximale va de 10^{-5} s à 10^{-9} s et dépend de l'angle θ entre spins électroniques et nucléaires. Nous n'avons pas pour l'instant l'explication théorique du ralentissement du rythme de fluctuation des spins électroniques consécutif à l'apparition des interactions ; nous disposons cependant de quelques informations expérimentales récentes, pour la plupart. Les expériences de dépolarisation de muons et d'effet Mössbauer (12), effectuées toutefois à plus haute concentration ($c \simeq 1\%$), indiquent que le temps de corrélation des impuretés varie brutalement au voisinage de la température de gel et devient, en zone de verre de spins, long devant 10^{-7} s. Ces résultats paraissent en contradiction avec les investigations de RMN sur la matrice effectuées sur CuMn par Mac Laughlin et al (13) ; leurs

expériences menées dans des conditions voisines de concentration, de température et de champ appliqué indiquent que ce temps de corrélation demeure au-dessus comme en-dessous de la température de gel, inférieur à 10^{-7} (s).

Nous tirons de nos expériences les informations suivantes. En premier lieu, il existe du point de vue de la dynamique des spins d'impuretés une transition très marquée qui influence même en champ fort la vitesse et la forme de la relaxation spin-réseau de la matrice. La température à laquelle est atteint le régime de relaxation observé à basse température est en très bon accord avec celle que l'on déduit des mesures de susceptibilité statique (14). Enfin, comme l'angle moyen θ entre les axes de quantification des spins électroniques et nucléaires ne peut, dans nos conditions de champ extérieur, être très important, le temps de corrélation des fluctuations des spins électroniques est sensiblement de l'ordre de 10^{-7} s.

Ce mémoire est organisé comme suit : Au chapitre I, nous présentons nos expériences de thermométrie, au chapitre II nous abordons l'étude par RMN des alliages de CuMn. Le chapitre III est consacré à un aspect plus technique puisque j'y présente l'appareillage électronique et cryogénique. Notre thermomètre à RMN est décrit de manière très complète et détaillée pour en permettre l'utilisation et la duplication éventuelle dans d'autres laboratoires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.E. Walstedt, E.L. Hahn, C. Froidevaux, E. Geissler, Proc. Roy. Soc. A 284, (1965), 499.

(2) O. Avenel, P. Piéjus, E. Varoquaux - IEEE Trans IM-19 (1970), 408.

(3) M. Aalto, H. Collan, R. Gylling, K. Norès, Rev. Scient. Instr., 44, (1973), 1075.

(4) J.R. Sites, D.D. Osheroff, R.C. Richardson, D.M. Lee - Phys. Rev. Lett. 23 , (1969), 836.

(5) Y.D. Anufriev, V.P. Peshkov - Sov. Phys., JETP, 34, (1972), 183.

(6) L.P. Kadanoff, Phys. Rev., 132 , (1963), 2073.
P. Nozières - Le problème à N corps, (1963), Dunod, Paris.

(7) Thèse A. Ghozlan , Orsay (1976).

(8) O. Avenel, M. Bernier, D. Bloyet, P. Piéjus, E. Varoquaux, C. Vibet Communication à CPEM, Boulder, juin 1976.

(9) H. Alloul, P. Bernier, J. Phys. F (metals), 4 , (1974), 870.

(10) A.J. Heeger, L.B. Welsh, M.A. Jensen, G. Gladstone, Phys. Rev. 172 , (1968), 302.

(11) H. Benoit, P.G. de Gennes, D. Silhouette C.R. Ac. Sc., 256, (1963), 3841.

(12) D.E. Murnick, A.T. Fiory, W.J. Kossler Phys. Rev. Lett., 36, (1976), 100.
C.E. Violet, R.J. Borg, Phys. Rev., 149, (1966), 540.

(13) D.E. Mac Laughlin, H. Alloul, Phys. Rev. Lett. 36, (1976), 1158.

(14) E.C. Hirschkoff, O.G. Symko, J.C. Wheatley J. Low. Temp. Phys., 5, (1973), 2083.

Chapitre I

LA THERMOMETRIE PAR R.M.N.

I.1. INTRODUCTION.

Je présente dans ce chapitre une synthèse des résultats d'expériences de thermométrie par RMN obtenus entre 2 K et 25 mK sur des échantillons de trois métaux : le cuivre, l'aluminium, et le platine. Afin de faciliter l'interprétation de ces mesures, je donne en premier lieu les principales définitions et lois du magnétisme nucléaire dans les métaux purs. Cette étude me permettra de mettre en évidence les principales causes de déviation par rapport aux lois en T^{-1} de Curie et Korringa. Nous pourrons par la suite mieux délimiter la plage de validité de notre méthode de mesure.

I.2. PRESENTATION DES CONCEPTS DE BASE.

1. Le paramagnétisme nucléaire. Comportement statique (1)

Considérons un ensemble de N noyaux de spin I que nous plaçons dans un champ magnétique H_o dirigé suivant l'axe Oz. L'énergie Zeeman d'interaction avec ce champ s'écrit :

$$\mathcal{H}_o = -\gamma_n \hbar H_o \sum_{i=1}^{N} m_i \qquad (1)$$

m_i, projection de I sur l'axe Oz, possède 2I+1 valeurs comprises entre -I et +I.

L'énergie complète du système de spins nucléaires s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_1 \qquad (2)$$

où $\mathcal{H}_1$ tient compte de l'ensemble des interactions des spins entre eux et avec les autres degrés de liberté : interactions dipolaire et d'échange magnétique entre spins, quadrupolaire électrique avec les gradients de champ locaux, de contact avec les électrons de conduction s,....

La présence du terme $\mathcal{H}_1$ lève la dégénérescence des niveaux d'énergie Zeeman E_m des N spins isolés qui, en l'absence de $\mathcal{H}_1$, ont des sous niveaux Zeeman identiques :

$$E_m = -\gamma_n \hbar H_o \, m \qquad (3)$$

Le calcul exact des fonctions propres de l'hamiltonien (2) se révèle en général impossible en raison du terme $\mathcal{H}_1$. Toutefois, les méthodes générales de la mécanique statistique s'appliquent ; cet ensemble de spins en interaction faible entre eux et avec le réseau (supposé de capacité calorifique infinie) constitue un ensemble idéal de Gibbs. A l'équilibre thermique avec le réseau à la température T_o, les populations P_n^o des niveaux d'énergie E_n sont données par une distribution de Boltzmann. On introduit ainsi l'opérateur densité :

$$\rho(T_o) = \frac{\exp\left[- (\mathcal{H}_o + \mathcal{H}_1)/kT_o \right]}{Tr \left\{ \exp\left[- (\mathcal{H}_o + \mathcal{H}_1)/kT_o \right] \right\}} \qquad (4)$$

Cet opérateur permet de déduire les valeurs moyennes thermiques des différentes quantités macroscopiques, telles que l'aimantation M_o et l'énergie E_o :

$$M_o = Tr\,(\gamma_n \hbar J_z \rho) \; ; \text{ avec } J_z = \sum_j I_{zj} \qquad (5)$$

$$E_o = Tr\,(\rho \mathcal{H}) \qquad (6)$$

La valeur d'une trace est indépendante de la représentation adoptée. On peut donc calculer les expressions (4), (5), (6), par développement sur les fonctions propres des spins isolés. De plus, tant que les énergies Zeeman et d'interaction d'un spin sont faibles devant l'énergie thermique kT_o, on peut se contenter d'un développement au premier ordre en E/kT_o des opérateurs exponentiels (2). L'évaluation dans ces conditions de (5) et (6) donne, si $Tr(\mathcal{H}_1) = Tr(\mathcal{H}_1 J_z) = 0$, ce qui est le cas pour les interactions spin-spin et quadrupolaire:

$$M_o = \frac{N \gamma_n^2 \hbar^2 I(I+1) H_o}{3kT_o} = \frac{\lambda}{T_o} H_o \qquad (7)$$

où λ est la constante de Curie

$$E_o = - \frac{\lambda (H_o^2 + H_L^2)}{T_o} \qquad (8)$$

où H_L, le champ local, est défini par :

$$H_L^2 = H_o^2 \frac{Tr(\mathcal{H}_1^2)}{Tr(\mathcal{H}_o^2)} \qquad (9)$$

Dans le cas simple d'une interaction dipolaire seule, le champ H_L, qui représente alors le champ créé en un site nucléaire pour l'ensemble des autres spins, s'écrit :

$$H_L^2 = \frac{3}{2} \gamma_n^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_j \frac{(1-\cos^2\theta_j)^2}{r_j^6} \qquad (10).$$

où θ_j est l'angle entre le champ H_o et le rayon vecteur du site j. Ce champ local est de l'ordre de quelques gauss, ce qui rejette la température d'ordre nucléaire à 10^{-7} K. De la même façon, la loi de Curie obtenue en (7) est assortie de la restriction $\gamma_n H_o \hbar I \ll kT_o$, ce qui n'est le cas pour du cuivre et dans un champ directeur de 10^3 gauss qu'à des températures supérieures à environ 1 mK. On remarque enfin que, compte tenu des restrictions qui amènent à la formulation (7) de l'aimantation nucléaire, la loi de Curie est vérifiée indépendamment des importances relatives des deux composantes de $\mathcal{H}$ et des variations en température de $\mathcal{H}_1$, pourvu que l'énergie thermique soit dominante.

La mesure de l'aimantation nucléaire statique permet à priori d'accéder simplement à la température à la seule condition de connaître une température de calibration. Différents expérimentateurs ont testé cette possibilité. La faiblesse du moment nucléaire μ_n rend cette mesure peu sensible (3); l'utilisation plus récente d'éléments Squid (4) a permis d'éliminer ce problème. La non sélectivité de la mesure d'une aimantation statique demeure néanmoins l'inconvénient majeur; l'aimantation globale M d'un échantillon est la somme de quatre composantes :

$$M = M_o + M_e + M_{imp} + M_{ext} \qquad (11)$$

M_o - aimantation nucléaire, est le paramètre intéressant.

M_e - aimantation des électrons de conduction, est peu gênante puisque constante (susceptibilité de Pauli).

M_{imp} - aimantation des impuretés présentes dans l'échantillon ne suit une loi de Curie que si $\gamma_e \hbar S H_o \ll k T_o$. On s'attend donc pour ce terme à une saturation suivant approximativement une loi de Brillouin B_S à une température de l'ordre de 10^{-4}K/G. Des problèmes d'interactions entre impuretés et d'effet Kondo peuvent de plus altérer la variation de M_{imp} suivant B_S.

M_{ext} - aimantation parasite venant de substances magnétiques extérieures à l'échantillon proprement dit : supports, bobinages, contribution des surfaces, gaz adsorbés...

L'article de revue de Hudson et al (5) donne une information plus détaillée sur la mesure de l'aimantation nucléaire statique.

L'emploi d'une méthode résonnante permet de ne perturber que les noyaux dont la fréquence gyromagnétique est accordée à la fréquence d'excitation. Cette technique fait appel à la dynamique du système de spins dont il nous faut maintenant résumer les paramètres essentiels.

2. Dynamique des spins et relaxation.

a) Relaxation transverse.

Reprenons l'hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_1$ introduit en (2) où nous ne retiendrons pour simplifier que le terme dipolaire $\mathcal{H}_D$. Le couplage dipôle dipôle de deux spins identiques 1 et 2 s'écrit :

$$\mathcal{H}_D = \left(\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right) \qquad (12)$$

Cette expression est couramment développée (6) suivant des termes $\mathcal{H}_{DA}$, $\mathcal{H}_{DB}$, $\mathcal{H}_{DC}$ ... dont on ne retient que la partie séculaire $\mathcal{H}_{DA} + \mathcal{H}_{DB}$. Le terme $\mathcal{H}_{DB}$ contient des opérateurs de renversement (Flip Flop) $I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+$ qui amènent des échanges d'énergie entre voisins; ceci limite la durée de vie d'un spin dans un état donné à un temps T_2 relié au champ local fluctuant par* :

$$T_2 = \frac{1}{\gamma_n H_L} \qquad (13)$$

Du point de vue macroscopique, l'effet de ces renversements est d'établir, en un temps de l'ordre de T_2, une situation d'équilibre thermique dans l'ensemble du système de spins . Pour qu'un tel équilibre puisse se produire, il est nécessaire que le couplage spin réseau soit beaucoup plus faible que le couplage spin spin, ce qui est souvent le cas dans les métaux à basse température.

La relaxation des spins nucléaires à une perturbation brutale s'effectue donc en deux temps ; un premier de l'ordre de T_2 - quelques dizaines de µs - où un équilibre thermique s'établit dans le système de spins à une température T_S différente de celle du réseau, un second de l'ordre de T_1 - quelques secondes à 1°K - où T_S relaxe vers la température de réseau T_o.

b) Relaxation longitudinale :

L'existence d'une température de spin (7) nous permet de décrire les populations des différents niveaux d'énergie à l'aide de l'opérateur densité

* Les termes "Flip Flop" agissent de façon à amener les populations des différents niveaux énergétiques à être régies par une loi de Boltzmann, ceci à énergie Zeeman constante.

(4), qui, dans l'hypothèse de spins isolés à la température T_S s'écrit :

$$\rho(T_s) = \frac{\exp\left(-\mathcal{H}_o/kT_S\right)}{Tr\left\{\exp\left(-\mathcal{H}_o/kT_S\right)\right\}} \qquad (14)$$

Ce second type de relaxation correspond à une évolution de l'énergie Zeeman E_S vers sa valeur E_o d'équilibre avec le réseau :

$$E_o = -M_o H_o \quad \text{pour} \quad T_S = T_o \qquad (15)$$

$$E_S = -M_z H_o \quad \text{pour} \quad T_S \neq T_o \qquad (16)$$

On peut écrire :

$$\frac{\partial E_S}{\partial t} = \frac{\partial E_S}{\partial \beta_S}\frac{\partial \beta_S}{\partial t} \qquad (17)$$

avec $$\beta_S = \frac{1}{kT_S} \qquad (18)$$

Dans l'hypothèse des hautes températures (8), (17) devient :

$$\frac{\partial E_S}{\partial t} = -\frac{Tr(\mathcal{H}_o^2)}{Tr(1)}\frac{\partial \beta_S}{\partial t} \qquad (19)$$

D'autre part, l'évolution des populations des différents niveaux d'énergie est décrite par l'équation pilote :

$$\frac{dp_m}{dt} = \sum_n W_{mn}\left\{(p_n - p_n^o) - (p_m - p_m^o)\right\} \qquad (20)$$

où $W_{m\,n}$ est la probabilité de transition par unité de temps de l'état $|m\rangle$ vers l'état $|n\rangle$

p_m, p_n sont les populations des états $|m\rangle$ et $|n\rangle$ à la température T_S.

p_m^o, p_n^o sont les populations des états $|m\rangle$ et $|n\rangle$ à la température T_o.

En exprimant ces différentes populations, l'équation pilote (20) s'écrit :

$$\frac{dp_m}{dt} = \frac{(\beta_o - \beta_S)}{Tr(1)}\sum_n W_{mn}(E_n - E_m) \qquad (21)$$

et l'équation d'évolution de l'énergie devient :

$$\frac{dE_S}{dt} = -\frac{(\beta_o - \beta_S)}{2Tr(1)}\sum_{n,m}(E_n - E_m)^2 W_{m\,n} \qquad (22)$$

En comparant les expressions (17) et (22), on obtient l'équation d'évolution de la température de spin que l'on peut mettre sous la forme :

$$\frac{\partial \beta_S}{\partial t} = \frac{\beta_o - \beta_S}{T_1} \qquad (23)$$

avec

$$T_1 = \sum_{n,m} \frac{(E_n - E_m)^2 W_{m\,n}}{2Tr\,(\mathcal{H}_o^2)} \qquad (24)$$

L'introduction dans l'équation (23), de la relation (7) entre la température, et l'aimantation (Loi de Curie) donne :

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = \frac{M_o - M_z}{T_1} \qquad (25)$$

On retrouve ainsi, sous des hypothèses très générales (9), la définition phénoménologique de T_1 due à Bloch.

Il nous faut maintenant appliquer (24) au cas particulier des métaux où l'action dominante sur les noyaux vient du terme de contact des électrons s; l'énergie de cette interaction s'écrit :

$$\mathcal{V} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \vec{I}.\vec{s}\, \delta(r) \qquad (26)$$

La probabilité de transition par unité de temps d'un spin de l'état énergétique $|m\rangle$ à l'état $|n\rangle$ est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$W_{m,k,s\,;\,n,k's'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle m,k,s | \mathcal{V} | n,k's' \rangle \right|^2 \delta(E_m + E_{k,s} - E_{k',s'} - E_n) \qquad (27)$$

où $E_{k,s}$ est l'énergie de l'électron incident de vecteur d'onde k et de spin s. L'état électronique de départ $|k,s\rangle$ devant être occupé et l'état d'arrivée $|k',s'\rangle$ inoccupé, les électrons susceptibles de participer à une relaxation ont une énergie limitée à une bande étroite de largeur kT_o autour de l'énergie de Fermi E_F. La probabilité de transition totale $W_{m\,n}$ s'écrit donc :

$$W_{m\,n} = \frac{64\pi^3}{9} \hbar^3 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \left\{ \left| U_k(0) \right|^2 \right\}_{E_F}^2 \rho^2(E_F) kT_o \sum_\alpha \left| \langle m | I_\alpha | n \rangle \right|^2 \qquad (28)$$

où $\left\{ \left| U_k(o) \right|^2 \right\}_{E_F}$ est la moyenne sur la surface de Fermi de la probabilité de trouver un électron d'énergie E_F au site du noyau. La fonction de Bloch, $\Psi_{(k)} = U_k(r) e^{ikr}$ est normalisée au volume atomique.

$\rho(E_F)$ est la densité d'état par direction de spin et par atome au niveau de Fermi E_F.

D'où l'on tire pour T_1, la loi déduite par Korringa:

$$\frac{1}{T_1} = \pi \hbar k_B T_o \left[\frac{8\pi}{3} \hbar \gamma_e \gamma_n \left\{ |U_k(o)|^2 \right\}_{E_F} \rho(E_F) \right]^2 \qquad (29)$$

La caractéristique essentielle que nous retiendrons de la formule (29) est la proportionnalité du temps de relaxation T_1 à l'inverse de la température. Cette proportionnalité provient de la densité des états initiaux et finals des électrons de conduction au voisinage de la surface de Fermi. Elle est donc très générale et s'appliquera lorsque le mécanisme de relaxation sera dû aux électrons de conduction même si la formule (29) n'est plus valable en stricte rigueur.

c) Autres sources de relaxation dans les métaux purs.

L'hamiltonien d'interaction magnétique d'un électron avec un noyau est composé, en dehors du terme de contact pris en compte ci-dessus, d'un terme de couplage orbital et d'un terme dipolaire. Ces interactions bien que faibles contribuent parallèlement à (29) à la relaxation. La restriction déjà rencontrée au paragraphe précédent sur les états initiaux et finals des électrons susceptibles de contribuer à cette relaxation intervient de la même façon pour ces deux termes de couplage; il s'ensuit donc, comme nous venons de le remarquer, une loi en T^{-1} (10). De la même façon, la prise en compte des interactions électron électron apporte une modification du taux de relaxation à température donnée mais ne joue pas sur la dépendance en T^{-1} (11).

Les noyaux de nombre de spin $> 1/2$ (Cu,Al) ne possèdent plus une symétrie d'ordre assez élevé pour ne permettre que l'existence d'un dipôle magnétique. Il faut envisager alors l'effet des gradients de champ électrique fluctuants. Ceci nous amène à discuter plus en détail les effets quadrupolaires.

3. Effets quadrupolaires.

L'énergie d'un noyau dépend, en dehors des interactions magnétiques déjà considérées, de son orientation par rapport aux charges qui l'entourent. Le potentiel V auquel est soumis un noyau vient des autres noyaux et des électrons. Un retournement du noyau est sans effet sur la valeur de cette interaction électrique ce qui la rend invisible pour les noyaux de spin 1/2; de même, dans un réseau cristallin parfait à symétrie cubique, l'interaction quadrupolaire disparaît puisque chaque site possède un symétrique. Ceci est le cas du

cuivre et de l'aluminium dont la maille élémentaire est cubique à faces centrées.

En utilisant le système d'axes qui diagonalise le tenseur gradient de champ électrique, l'hamiltonien quadrupolaire s'écrit dans le cas simplifié d'une symétrie axiale $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)$:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e\mathcal{Q}}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} (3I_z^2 - I^2) \qquad (30)$$

où $\mathcal{Q}$ = est le moment quadrupolaire du noyau considéré.

La présence d'un champ magnétique important, permet de traiter cet hamiltonien en perturbation; les niveaux d'énergie deviennent alors au premier ordre:

$$E_m = \gamma_n \hbar H_o\, m + \frac{1}{8} \frac{e\mathcal{Q}}{I(2I-1)} \left(3\cos^2\theta - 1\right)\left(3m^2 - I(I+1)\right) \qquad (31)$$

où θ est l'angle entre l'axe Oz et le champ magnétique.

L'expression (31) s'applique en particulier au cas du cuivre (spin 3/2) et de l'aluminium (spin 5/2). Pour le cuivre on constate un déplacement des raies $3/2 \longleftrightarrow I/2$, $-I/2 \longleftrightarrow -3/2$ de façon symétrique par rapport à la transition $I/2 \longleftrightarrow -I/2$; cette dernière n'est affectée qu'au deuxième ordre. Tel est le cas des métaux purs à structure cristalline parfaite. Il nous faut maintenant en venir à la situation réelle. Les expériences de résonance magnétique nucléaire s'effectuent pour des raisons de pénétration du champ radiofréquence sur des échantillons métalliques réduits en poudre - ceci favorise par ailleurs le contact thermique avec l'environnement de mélange $^3He^4He$ -. L'écrouissage des métaux a pour effet de provoquer de nombreuses imperfections dans le cristal (dislocations, lacunes, effets de surface etc...). La régularité de la maille cubique à faces centrées se trouve ainsi rompue en de nombreux sites particulièrement dans le cas du cuivre où la densité de défauts est nettement supérieure à ce que l'on obtient dans le cas de l'aluminium. Ce problème des cristaux imparfaits a été étudié particulièrement par T.J. Rowland et on en trouve des études de synthèse dans différents articles de revue (12).

L'importance du déplacement quadrupolaire et la distribution des angles θ amènent une disparition complète des raies $\pm 3/2 \longleftrightarrow \pm 1/2$ du cuivre. L'intensité de la raie observée $(-1/2 \longleftrightarrow 1/2)$ correspond alors à 40% de la raie obtenue par une structure cristalline parfaite. Par contre TJ Rowland a observé une faible dépendance au limage de la largeur de raie de l'aluminium (13) ce qui correspond à une densité faible d'imperfections.

Voyons maintenant comment ces effets quadrupolaires contribuent à la relaxation spin réseau. Nous avons mentionné au paragraphe précédent deux contributions à l'effet quadrupolaire, l'une provenant des noyaux, l'autre des électrons. Il en ira donc de même de la relaxation des spins nucléaires par couplage électrique.

Il est évident que dans notre gamme de température l'effet des vibrations de réseau (phonons) est nul; il suffit, pour s'en convaincre, de rappeler les valeurs approximatives des températures de Debye des métaux considérés ici qui sont respectivement de 340°K et 430°K pour Cu et Al.

L'effet sur la relaxation du couplage quadrupolaire aux électrons a été calculé par Mitchell (14). Le temps de relaxation correspondant s'écrit :

$$\frac{1}{T_{1Q}} \propto kT\mathcal{Q}^2 \qquad (32)$$

La dépendance en T^{-1} de (32) est favorable à nos études de thermométrie. L'observation expérimentale de la relaxation des deux isotopes du cuivre (63 et 65) révèle une variation en $(\frac{\gamma_{n65}}{\gamma_{n63}})^2$ plutôt qu'en $(\frac{Q_{65}}{Q_{63}})^2$. Le mécanisme dominant pour le cuivre est ainsi d'origine magnétique et non quadrupolaire.

I.3. DEVIATIONS PAR RAPPORT AUX LOIS DE CURIE ET DE KORRINGA.

La quantité accessible lors d'une mesure de température par RMN pulsée est une tension continue obtenue à la sortie du détecteur à échantillonnage (III. 4). Les déviations par rapport aux lois de Curie et de Korringa peuvent à ce niveau être d'origines physique ou expérimentale. Les causes d'erreurs expérimentales sont multiples. Nous allons, au long de ce paragraphe, tenter d'en dresser une liste aussi complète que possible. Pour ce faire, nous allons commencer par justifier le choix de notre méthode de mesure.

1. Conditions expérimentales.

L'intérêt d'une méthode résonnante a été démontré en I.2; il convient maintenant de justifier le choix d'une technique de RMN pulsée à une fréquence de travail relativement élevée. Ce choix est de manière générale fonction du type de mesure envisagé.

a) Choix de la technique de résonance.

Le passage lent sur une raie de résonance par balayage de champ ou de fréquence est très utilisé en chimie et en biologie pour l'étude des substances à structure complexe. Il faut cependant préciser que le balayage de champ principal est déconseillé dans notre gamme de température pour des raisons d'échauffement par courant de Foucault de la partie froide du réfrigérateur (essentiellement

la chambre de mélange). On peut envisager de réaliser cette chambre de mélange en résine plastique (épibond, makrolon), mais ce sera au détriment de la stabilisation de la température et de la constante de temps de mise à l'équilibre de cette partie froide. On peut également envisager une technique de balayage de fréquence à champ fixé, elle conduit à un appareillage électronique complexe. Par contre, les techniques d'impulsions ont été grandement facilitées par l'apparition de circuits intégrés digitaux très performants (III. 5). Néanmoins, la résonance continue a été utilisée à différentes reprises en thermométrie, et on en trouve une présentation de synthèse dans l'article de revue de Hudson et al (5) .

La RMN pulsée est toutefois particulièrement adaptée aux expériences de thermométrie. Elle permet en effet simultanément la mesure de l'aimantation et celle du temps de relaxation spin réseau et accessoirement celle du T_2. De la première, on obtient la température du système de spin de façon instantanée,au moment précis du déclenchement de l'impulsion R.F. d'émission. De la seconde, c'est-à-dire de la mesure du T_1 par une séquence simple telle que $\pi/2, \pi/2$, on tire directement la valeur absolue du T_1. Par ailleurs, l'enveloppe du signal de précession libre est la transformée de Fourier de la raie observée en résonance continue (1) et une photographie de ce signal donne la même information sur T_2 qu'un enregistrement graphique de la forme de raie. Ainsi, un même cycle de mesure par RMN pulsée permet d'accéder très aisément à la forme de raie, au temps de relaxation spin réseau et à la température par application, et de la loi de Curie, et de la loi de Korringa. Les différents points développés ci-dessus justifient largement la préférence donnée à l'emploi de la RMN pulsée.

Dans une telle technique,la mesure de l'aimantation nucléaire d'un échantillon placé dans un champ magnétique H_o dirigé suivant l'axe Oz s'obtient par application d'un champ radiofréquence $2H_1 \cos\omega t$ dirigé suivant l'axe Ox à une pulsation ω voisine de $\omega_n = \gamma_n H_o$. La réponse du système est décrite en première approximation par les équations phénoménologiques de Bloch où l'on suppose des relaxations spin-spin et spin-réseau exponentielles. Pendant l'application du champ H_1, le mouvement du moment magnétique nucléaire d'amplitude M_o est une précession dans le référentiel tournant à la vitesse angulaire ω_{eff} autour d'un axe situé dans le plan xOz à un angle α par rapport à Oz donné par la relation :

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{H_1}{H_o - \frac{\omega}{\gamma_n}} \qquad (33)$$

la vitesse angulaire de précession s'écrivant :

$$\omega_{eff} = \gamma_n \left[(H_o - \frac{\omega}{\gamma_n})^2 + H_1^2 \right]^{1/2} \qquad (34)$$

Dans le référentiel du laboratoire l'évolution de M_o correspond donc à la composition des mouvements de nutation et de précession à la vitesse ω autour de l'axe Oz. A l'accord parfait entre les fréquences d'excitation et de Larmor, l'angle α vaut $\pi/2$ et la nutation devient planaire dans yOz. Dans ces conditions, le moment M_o se trouve colinéaire avec l'axe Oy pour des durées $\theta_{1,i}$ d'application du champ H_1 définies par :

$$\omega_{eff}\ \theta_{1,i} = \pi/2 + k_i\pi = \gamma_n H_1 \theta_{1,i} \qquad (35)$$

Si on coupe le champ H_1 de pulsation ω_n après un temps d'application $\theta_1 < \theta_{1,o}$, ce qui correspond à un angle de nutation β ; la recroissance de la composante M_z de l'aimantation est exponentielle et donnée par l'équation:

$$M_z - M(o) = \left(M_o - M(o)\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \qquad (36)$$

avec $M(o) = M_o \cos\beta$

On prend, en (36), l'origine des temps en $t = \theta_1$, et on suppose $\theta_1 \ll T_2$. La projection de cette aimantation sur le plan xOy précesse autour de l'axe Oz à la vitesse angulaire ω_n et disparaît exponentiellement en un temps caractéristique T_2, il vient :

$$M_y(t) = M_o \sin\beta \cos(\omega_n t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \qquad (37)$$

Les équations de mouvement (33) et (34) vont nous permettre d'évaluer l'importance du signal "parasite" provenant de l'isotope ^{65}Cu. Plaçons-nous, pour ce calcul, dans les conditions d'expérience. Nous irradions l'échantillon à la fréquence de résonance du ^{63}Cu pendant un temps $\theta_{1,o}$ qui correspond par (35) à une amplitude de champ H_1 de 35 gauss. Le rapport des projections des aimantations sur le plan xOy des deux isotopes du cuivre s'écrit, compte tenu des abondances isotopiques et de la différence des rapports gyromagnétiques:

$$\frac{M_{65}}{M_{63}} = 0{,}25 \qquad (38)$$

Le signal s_{65} disponible sur la self porte-échantillon, supposée isolée, vaut alors :

$$\frac{S_{65}}{S_{63}} = \frac{\gamma_{65}}{\gamma_{63}} \frac{M_{65}}{M_{63}}$$

La présence dans l'ensemble de la chaîne de réception de trois circuits bouchon de facteur de sélectivité 7-10-10, provoque une atténuation supplémentaire du rapport (39). Après passage dans ces circuits bouchon ce rapport devient 0,062 à la sortie de la chaîne de réception. Ce résultat est en très bon accord avec le taux de mélange de 7% obtenu dans ces conditions expérimentales lorsque le spectromètre est accordé sur la résonance du ^{63}Cu. Compte tenu de l'écart peu important entre les paramètres T_1 et T_2 de ces deux isotopes, nous pouvons donc conclure que nos résultats expérimentaux ne sont pas affectés par la présence du cuivre 65, ce qui a été vérifié par une simulation directe sur calculateur électronique.

b) Choix de la fréquence de résonance.

Le choix de la fréquence de travail résulte d'un compromis entre plusieurs exigences contradictoires qui sont : la sensibilité de la mesure, l'échauffement du système électronique par courant de Foucault, la constante de temps du circuit bouchon contenant l'échantillon vis à vis du T_2 des métaux étudiés et l'impossibilité de travailler aux fréquences voisines de 1 MHz en raison de la proximité des émetteurs radios évoquée au chapitre III. Afin de justifier le choix de cette fréquence de travail, évaluons la tension maximale de réponse du système de spins nucléaires et l'énergie dissipée par courant de Foucault à chaque impulsion d'émission.

La réponse du système de spins à une impulsion idéale de $\pi/2$ se traduit par une tension aux bornes du circuit bouchon d'expérience. Cette tension crête s_{cr} évaluée à l'instant de suppression de l'impulsion d'émission s'écrit :

$$s_{cr} = 4\pi 10^{-8}\, Q\, \chi_n\, S\, \frac{\omega_n^2}{\gamma_n} \qquad (40)$$

Q - facteur de qualité du circuit résonnant
S(cm^2) - surface électrique de la bobine contenant l'échantillon.

Appliquons cette formule à un cas expérimental typique :
- Poids de l'échantillon 1 gr, soit pour du cuivre 10^{22} noyaux, et $\chi_n = \frac{5.10^{-9}}{T}$.
Si Q = 7, S = 50 cm^2, il vient :

$$s_{cr} = \frac{3\ 10^{-3}}{T} \quad (V) \qquad (41)$$

Le signal effectivement détectable est environ 3 à 5 fois plus faible compte tenu du temps mort de désaturation du système électronique et d'une moyenne prise sur l'intervalle d'intégration du voltmètre à échantillonnage. On peut donc estimer, dans ces conditions, le rapport signal sur bruit (III. 3) à

environ 500 à 1K. Ce résultat est satisfaisant puisqu'une précision de 10^{-3} sera atteinte dans l'intervalle de température 1-2K au prix d'une moyenne sur quelques mesures.

L'énergie W absorbée dans une bobine de volume V, de coefficient de remplissage , composée de grains sphériques de rayon R, soumise à un champ magnétique oscillant de pulsation ω_n et d'amplitude crête H_{1cr} s'écrit, dans le cas simplifié d'une pénétration totale :

$$W = 10^{-9} \frac{\omega_n^2 H_{1cr}^2 R^2 V \theta_1}{20 \rho_m} \quad \text{(Erg)} \qquad (42)$$

θ_1(s) - temps d'application de l'impulsion radiofréquence
$V_{(cm^3)}$ - volume intérieur de la bobine
$\rho_m(\Omega cm)$ - résistivité du métal; où R est en cm, H_{1cr} en Gauss.

On voit donc que le choix d'une fréquence supérieure de travail, bien qu'amenant un accroissement du signal de résonance en ω_n^2 (40), n'améliore que très faiblement la commodité du thermomètre. De plus une augmentation de fréquence amène, outre des problèmes électroniques, un accroissement en ω_n^2 (42) de la puissance dissipée par courant de Foucault, ce qui est très défavorable dans notre gamme de température.

Une fréquence de travail, en deçà de la zone interdite - soit environ 500 kHz - pose des problèmes de sensibilité tout particulièrement dans la gamme de température utilisée comme étalonnage (1-2K). De plus, les temps de relaxation spin spin dans les systèmes étudiés étant relativement courts, 55 µs pour Al, 25 µs pour CuMn (43 ppm), un abaissement de la fréquence de travail conduit à des difficultés importantes provenant du temps de relaxation propre des circuits bouchons de résonance et de filtrage. Dans la majorité des expériences menées avec ce thermomètre (Cu, Al, CuMn), le temps mort est de 35 µs. Pour des facteurs de sélectivité identiques ce temps deviendrait 105 µs à 500 kHz ce qui est inacceptable. Il convient donc, si l'on veut travailler avec des fréquences de quelques centaines de kHz, d'adopter des réglages qui réduisent beaucoup le rapport signal sur bruit ou de se limiter au cas du platine ($T_2 \sim 1$ msec).C'est avec ce dernier métal que les mesures de thermométrie à ultra-basse température sont effectuées (15) (16).

2. Déviation par rapport à la loi de Curie.

a) Effets d'origine instrumentale

Le spectromètre délivre, dans les conditions idéales de fonctionnement qui seront définies au chapitre III, une tension continue proportionnelle à

l'aimantation nucléaire statique de l'échantillon métallique irradié. Cette tension continue est obtenue par intégration sur l'intervalle de temps θ_3 du signal de précession libre amplifié puis détecté.

Notre appareil est donc sensible par ce biais au temps de relaxation spin-spin du métal étudié. Il l'est également par l'intermédiaire du temps θ_2 de désaturation de l'électronique. Le signal détecté ne suivra donc une loi en T^{-1} que si le temps T_2 reste inchangé sur toute la gamme de température.

En dehors d'une origine physique, la forme du signal de précession libre vu par le détecteur peut être modifiée par les circuits sélectifs de la chaîne de réception. Ceux ci ayant été soigneusement accordés et leur bande passante adaptée au spectre du signal de résonance, c'est-à-dire aux largeurs de raie,il faut envisager des dérives importantes des fréquences d'accord de ces circuits pour obtenir un effet sensible sur le signal détecté. En pratique, ces variations thermiques ont été minimisées par l'emploi de selfs à air et de condensateurs au mica de faibles coefficients de température.

La stabilité à long terme du signal détecté de RMN est optimale pour un réglage des paramètres de résonance (H_o, θ_1) correspondant à un extremum de cette tension. Le cas du cuivre offre à cet égard une situation particulière du fait de sa composition isotopique; en effet, la tension détectée passe à nouveau par un maximum pour un réglage du champ principal à environ mi-distance des positions d'accord sur ^{63}Cu et ^{65}Cu (fig. 2). Pour ce réglage de champ, les deux raies de résonance se trouvent dans les ailes de la courbe de sélectivité de la chaîne de réception et le signal de précession libre comporte des battements très prononcés (17). Cet extremum est donc sensible aux variations d'accord de la chaîne de réception par l'intermédiaire du taux de modulation du signal de précession libre. En raison des précautions prises, ces dérives sont faibles et à long terme; néanmoins, pour ce réglage champ - fréquence, nous avons constaté des variations de forme de raie - au niveau du détecteur - que nous avons tout d'abord supposé d'origine physique (17)(18). Un contrôle postérieur de la forme de raie du cuivre en position d'accord sur ^{63}Cu a permis de constater l'origine instrumentale de cette variation.

b) Effets liés à l'échantillon. La variation du nombre N de noyaux soumis au champ radiofréquence H_1 est la seule cause réelle de déviation du signal induit par rapport à la loi de Curie. Cette déviation peut se produire soit par une variation d'épaisseur de peau, soit par modification du nombre de "wipe out".

La profondeur de peau normale δ est définie comme :

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho_m}{\mu\omega_n}} \qquad (43)$$

On peut considérer grossièrement que les noyaux vus par la RMN sont ceux qui sont situés à une distance de la surface inférieure à δ (19). Il est clair que l'utilisation d'échantillons dont la taille moyenne des grains (ou le diamètre des fils) est faible devant δ permet une pénétration totale du champ radiofréquence et, dans cette limite, amène une insensibilité par rapport aux variations de ρ_m. Si tel n'est pas le cas, le nombre N peut varier en température par l'intermédiaire de ρ_m. Evaluons numériquement ce phénomène. La résistivité à basse température d'un métal pur est dominée par le terme se rapportant aux collisions des électrons sur les défauts du réseau. Elle est donc constante et dépend de la technique de préparation de l'échantillon. Le rapport des résistivités d'un métal entre l'ambiante et 4,2 k est un critère de la pureté de l'échantillon; il est couramment de l'ordre de 100 pour le cuivre, ce qui correspond à un libre parcours moyen ℓ des électrons de quelques microns. Dans le cas particulier de poudres métalliques - ce qui est le cas de la majorité de nos échantillons - la taille des grains peut alors limiter le libre parcours moyen et ainsi augmenter la résistivité.

Nous voyons également que le libre parcours moyen ℓ des électrons est supérieur à l'épaisseur de peau,on aboutit alors à une situation d'effet de peau anormal. La nouvelle épaisseur de pénétration δ' est supérieure à δ et insensible aux variations de ρ_m (20) dans la limite où ℓ reste supérieur à δ :

$$\delta' = \left(\frac{2\pi\omega_n \zeta}{\rho_m \ell}\right)^{-1/3} \qquad (44)$$

où ζ est un facteur de l'ordre de l'unité.

$$\rho_m = \frac{m v_F}{ne^2 \ell} \qquad (45)$$

n - nombre d'électrons par unité de volume
v_F - vitesse des électrons au niveau de Fermi
e-m- charge et masse de l'électron

Les noyaux situés à proximité d'impuretés sont également exclus de la résonance. Les impuretés non magnétiques agissent sur les noyaux par effet quadrupolaire, le nombre de "wipe out" est alors indépendant de la température et donc peu important. Les impuretés magnétiques ont par contre un effet qui varie suivant la polarition $\langle S_z \rangle$ de leur spin; cette dernière évolue à bas champ comme

$H_o/(T + T_K)$, où T_K est la température de Kondo de l'alliage. Le nombre n_o de "wipe out" par impureté a été mesuré par P. Bernier et al (21) pour les alliages CuMn, CuCr, CuFe; il vaut pour un champ radiofréquence typique de 100 G :

$$n_o = 1\ 200\ J\ \rho(E_F)\langle S_z \rangle \qquad (46)$$

Les valeurs de $J\ \rho(E_F)$ et de T_K sont données en table 1.

Ces effets d'exclusion sont mal connus dans le cas d'une matrice de platine, ils sont faibles dans l'aluminium car les impuretés y sont peu magnétiques.

	T_K (K)	A(s)	B(T) (c en ppm, H_o en G, T en K)	$J\ \rho(E_F)$
CuMn	0,01	$5,6\ 10^{-4}$	0,036	0,25
CuCr	1	$5,48\ 10^{-4}$	$0,071\ (1+\frac{1}{3T})$	0,4
CuFe	29	$3,28\ 10^{-4}$	$0,43\ (\frac{1}{2,5}+\frac{1}{T})$	0,75

Table 1.- Effets des impuretés de fer, chrome et manganèse dans une matrice de cuivre.

Des causes apparentes de déviation par rapport à la loi de Curie proviennent du déplacement de la raie de résonance ou de la modification de sa forme. Ces effets peuvent éventuellement être corrigés et sont, pour la plupart, négligeables dans nos conditions expérimentales. Je mentionne toutefois leurs différentes origines possibles.

Les noyaux d'un métal sont sensibles, par l'intermédiaire du couplage hyperfin, à la polarisation des électrons de conduction par le champ principal H_o. La position de la raie dépend donc également de la valeur de ce déplacement de Knight ; sa variation en température est due à des effets de dilatation ce qui est totalement négligeable en deçà de 300° K. (22).

L'allure de la raie de résonance dépend des termes de l'hamiltonien de perturbation $\mathcal{H}_1$ introduit en (2). En particulier, le couplage hyperfin avec les électrons s limite la durée de vie des états de spin ce qui rend la largeur de raie sensible aux variations de T_1, dans la mesure où ce temps n'est pas très grand devant T_2 (6). Si cet effet est négligeable pour Al et Cu en raison des ordres de grandeur relatifs de ces deux paramètres (22)(23), il peut avoir, dans

le cas particulier du platine, une certaine influence sur le résultat des mesures dans le domaine de températures supérieures à 1 K (25).

On signalera aussi comme facteur d'évolution de la forme de raie, l'apparition avec la température de mouvements de translation par diffusion, mais ce phénomène n'apparaît qu'à des températures très élevées par rapport à notre gamme de mesure (22)(23). Des effets quadrupolaires ont été mentionnés au paragraphe I.2. Ces effets seront négligeables en raison de l'absence de mouvements (phonons, dislocations) dans le réseau cristallin.

La présence dans l'échantillon d'impuretés magnétiques provoque une variation importante de la forme de raie (25). L'étude expérimentale de cette variation a été menée sur CuMn, CuCr, CuFe par H. Alloul et al (26). L'effet de ces impuretés magnétiques est, sur le signal de précession libre, de multiplier la décroissance naturelle par un facteur $\mathrm{Exp}\left(-\frac{t}{T_{2\,imp}^{*}}\right)$:

où $$\left[T_{2\,imp}^{*}\right]^{-1} = \frac{c}{A}\,\frac{\langle Sz\rangle}{S} \qquad (47)$$

c est la concentration en ppm, A est donné en table 1.

Ainsi, dans nos conditions expérimentales, la présence de quelques ppm de manganèse dans le cuivre est suffisante pour provoquer une déviation conséquente du signal détecté par rapport à une variation en T^{-1}. Nous serons amenés en I.11 à revenir sur ce point à propos de l'analyse du comportement du platine. Par ailleurs, l'effet du manganèse sur la largeur de raie du cuivre sera considéré au paragraphe II.

3. Déviations par rapport à la loi $T_1T = c^{te}$.

a) Les effets d'échauffement.

La méthode de mesure du temps de relaxation spin réseau a été exposée au paragraphe I.3 (1). La température ainsi mesurée est la température du système électronique. La première impulsion $\pi/2$ réchauffe par courant de Foucault ce système électronique et met donc en cause la validité du résultat obtenu lors de la seconde impulsion $\pi/2$. L'importance de cet effet de chauffage dépend de la température de travail et des ordres de grandeurs relatifs des constantes de temps de retour à l'équilibre des systèmes nucléaire et électronique. Ces effets importants seront soigneusement évalués au paragraphe I.10.

Le chauffage du système électronique peut avoir une autre origine aux plus basses températures. L'expression (8) montre en effet que la capacité calorifique nucléaire C_n croit comme T^{-2} alors que celle du système électronique C_e décroit comme T. Un calcul rapide montre que, dans un champ magnétique de 10^3 gauss et pour du cuivre, il y a égalité entre C_n et C_e pour une température de l'ordre de 30 mK. Il faut donc s'attendre, à très basse température, à ce que le système électronique suive la température du système nucléaire d'une façon qui dépend des ordres de grandeur relatifs des temps de relaxation spins-électrons de conduction et électrons-hélium - la température du bain d'hélium étant pour l'instant supposée constante - .

Les impuretés magnétiques ont une importance considérable sur la vitesse de la relaxation nucléaire. L'effet d'impuretés libres est de multiplier la relaxation naturelle $\text{Exp}\left(-\frac{t}{T_1}\right)$ par un facteur $\exp\left(-\frac{t}{T_{1\text{imp}}}\right)$.

L'étude de cet effet a été menée par H. Alloul et P. Bernier (27) sur CuMn, CuCr, CuFe ; $T_{1\ \text{imp}}$ s'écrit pour ces alliages :

$$\left[T_{1\ \text{imp}}\right]^{-1} = \frac{c}{B(T)\ H_o} \quad (s^{-1}) \qquad (48)$$

où B(T) est exprimé en Table 1.

I.4. ETALONNAGES A 1K ET THERMOMETRIE SECONDAIRE.

Les résultats présentés en I.5. proviennent d'expériences menées sur un ensemble de huit échantillons dont les caractéristiques essentielles sont résumées en tables 2 et 3. Nous avons utilisés successivement les deux dispositifs présentés en III.6 :

-a- l'échantillon est placé directement dans la chambre de mélange du réfrigérateur, (CuI, CuII, AlI, AlII, Pt).

-b- l'échantillon est placé dans une chambre d'expérience annexe, (CuIII, CuIV, AlIII).

Cette dernière disposition, ainsi que l'adjonction d'une deuxième bobine de RMN introduite lors des mesures sur les alliages dilués - une bobine de CuMn, une bobine de cuivre, - a servi en outre à la comparaison directe, sur toute la gamme de température du réfrigérateur, des températures RMN déduites de Cu IV et Al III. Un second avantage du circuit d'expérience annexe est de pouvoir être asservi en température jusqu'à 1,8 K.L'étalonnage du thermomètre à haute température en est grandement facilité. Un tel asservissement est impossible à réaliser avec le premier dispositif au delà de 800 mK.

Nos expériences de thermométrie par RMN ont eu pour but d'évaluer expérimentalement le degré de précision, au sens métrologique du terme, de la méthode employée ainsique de la réalisation concrète que nous en avons faite.

Une expérience de thermométrie se déroule en deux étapes bien distinctes. La première consiste en l'étalonnage du thermomètre à RMN par rapport aux échelles tabulées T_{58} ou T_{62}; ces échelles couvrent, par l'intermédiaire des tensions de vapeur de He_4 et He_3, la gamme de température allant de 1 K à 4,2 K . La seconde consiste en une mesure des températures allant de 25 mK à 1 K.

La phase d'étalonnage est essentielle puisqu'elle permet de déterminer par la suite les valeurs absolues des températures et donc les valeurs absolues des produits T_1T. Cette calibration absolue du thermomètre est délicate et nous y reviendrons plus en détail au sous paragraphe 1.

Les températures déduites par RMN de la seconde phase de diverses expériences doivent, pour évaluer leur reproductibilité et leur précision, être comparées entre elles au moyen d'un autre thermomètre. La précision demandée ici - quelques 10^{-3} - nécessite que cet autre thermomètre soit du même type. Une évaluation des autres méthodes thermométriques est donnée en (5). La seule possibilité est donc d'utiliser un échantillon métallique différent. La qualité du spectromètre doit être évaluée indépendamment, par des méthodes purement électroniques. Si le dispositif b (fig. III.30) est bien adapté à cette vérification, les mesures préliminaires effectuées au moyen du dispositif a nécessitent un élément de comparaison intermédiaire appelé thermomètre secondaire.

./.

	Masse atomique (gr)	Densité (gr/cm^3)	Abondance isotopique.	Rapport gyromagnétique γ_n (rads^{-1}G^{-1})	spin	Q 10^{-24}cm^2	Cte de Curie	Sensibilité relative à ω constant par cm^3 d'éch	conductibilité électrique à 300 K $(\Omega cm)^{-1}$
Cu	63	8,93	69,1	$7,1\ 10^3$	3/2	-0,16	$3,3\ 10^{-9}$	38,7	$5,88\ 10^5$
	65		30,9	$7,6\ 10^3$	3/2	-0,15	$1,69\ 10^{-9}$	18,4	
Al	27	2,7	100	$6,97\ 10^3$	5/2	0,15	$2,53\ 10^{-8}$	300	$3,65\ 10^5$
Pt	195	21,47	33,7	$5,7\ 10^3$	1/2	-	$6,9\ 10^{-11}$	1	$0,96\ 10^5$

Table 2.- Caractéristiques physiques principales des métaux sélectionnés.

	Cu				Al			
	I	II	III	IV	I	II	III	Pt
Présentation de l'échantillon	Fil	Fil	Poudre	Poudre	Poudre	Poudre	Poudre	Poudre
Diamètre du fil ou des grains (μ)	30	15	0,5	0,5	4 à 5	4 à 5	4 à 5	3 à 4
Poids de l'échantillon (gr)	5	2,71	1,16	1,29	1,19	0,95	1,47	1,3
Surface électrique de la bobine (cm^2)	34,8	26,7	45,4	45,4	26,6	45,4	45,4	31,7
Volume intérieur de la bobine (cm^3)	1,2	0,75	1,16	1,27	0,72	1,27	1,27	0,3
Coefficient de remplissage	0,45	0,27	0,10	0,11	0,6	0,28	0,43	0,2

Cu I,II - Elma - Crêches sur Saône - (71680) - France

Cu III, IV - 8222 h (Batch 49535) - 4 N 8 ; Kochlight - Colnbrook - Buks - England .

Al I, II, III - 8201 W - 3 N 8; Kochlight - Colnbrook - Buks - England.

Pt - Leico, fourni par I.T. (Finland); Analyse spectroscopique (Laboratoire d'analyses physiques - Serres Castet (64160) - France) : Na 58 ppm - Al 20 ppm - Fe 44 ppm Cu 23 ppm - Ru 77 ppm - Pd 23 ppm - Au 15 ppm - Pb 10 ppm.

Table 3.- Paramètres essentiels des bobines et échantillons utilisés.

1. Méthode d'étalonnage du thermomètre.

Lors des premières expériences de thermométrie (Cu I) (17), nous avons adopté, pour une raison de simplicité et de rapidité de mise en oeuvre, une méthode d'étalonnage par comparaison directe à l'échelle T_{58} de pression de vapeur de l'hélium 4. Cette méthode consiste en une calibration à 4,2 K par couplage thermique (gaz d'échange) de l'échantillon de RMN au bain principal du cryostat; sa mise en oeuvre est simple mais présente de nombreux inconvénients. Nous lui avons substitué une méthode fondée sur l'utilisation de thermomètres secondaires étalonnés par rapport à l'échelle de pression de vapeur de l'hélium 3 (échelle T_{62}).

La majorité des résistances et jauges utilisées comme thermomètres secondaires à $T > 1,2$ K a été étalonnée par Monique Sudraud et Eric Varoquaux sur le montage de mesure de pression fontaine* . Ce dispositif est équipé d'un bulbe à ^{3}He couplé thermiquement à un réfrigérateur à ^{4}He, ce qui limite la température inférieure à 1,2 K. La pression de vapeur d'^{3}He est lue à l'aide d'une jauge Texas de précision 10^{-4}. La température du bulbe est asservie par l'intermédiaire d'une résistance cryogénique. Les éléments à calibrer sont montés en contact thermique étroit avec le bulbe à ^{3}He.

Bien qu'à priori très simple, ce type de manipulation est soumis à de nombreux facteurs d'erreurs :

- La valeur à température donnée d'une résistance peut évoluer d'une manipulation à l'autre. Ce facteur est minimisé par une stabilisation thermique préalable de la résistance (environ 100 cyclages entre 77 K et 300 K).

- La précision des résistances de référence équipant nos ponts de mesure est de 1%. L'étalonnage d'une résistance sur un pont puis sa lecture sur un autre pont peut entraîner des différences allant jusqu'à 2%. Pour éviter cet inconvénient nous avons été amenés à améliorer nos ponts de mesure de manière à comparer la résistance à mesurer à une résistance de précision (29).

- Une fois étalonnée, une résistance ne doit être soumise à aucun choc thermique violent. Nous avons hélas vérifié après des séances de détection de fuite accompagnées de chocs thermiques que ceci entraîne une modification importante de la courbe d'étalonnage.

---

* Afin de vérifier le bon fonctionnement de ce dispositif de calibration, Monique Sudraud a étalonné une jauge CGE préalablement calibrée par Pierre Manuel (28) (Laboratoire de Physique des Solides à Orsay) sur un dispositif totalement différent. Leurs résultats se recoupent avec un écart quadratique moyen en température de $1,36\ 10^{-3}$.

- La mesure d'une résistance ou jauge doit être effectuée avec une puissance d'excitation suffisamment faible pour ne pas l'échauffer (36). Si la mesure des résistances AB 150 Ω et de la jauge Cryocal s'effectue sans difficulté, un problème apparaît pour la jauge CGE type 103. La variation de la température de cette jauge en fonction de la puissance de mesure ne présente pas de région en plateau ce qui rend son utilisation plus délicate; il faut dans ce cas mesurer la résistance avec la puissance utilisée lors de la calibration.

- Les résistances ou jauges étant étalonnées en champ magnétique nul et utilisées dans un champ d'environ 1 kG, il faut déterminer l'influence exacte des effets magnétorésistifs. Nous avons vérifié que pour tous les éléments utilisés cet effet est dans notre cas négligeable (31).

- Une dernière cause d'erreur systématique vient des effets thermomoléculaires dans le tube de mesure de la pression d'He^3. Un calcul effectué par Monique Sudraud a montré que, dans notre dispositif expérimental et pour notre gamme de mesure, cet effet est négligeable pour des températures supérieures à 0,9 K.

Comme on le voit, la détermination précise - à $1\ 10^{-3}$ - de la température dans la gamme de l'hélium pompé, n'est déjà pas - sur le plan expérimental - un problème trivial. L'amélioration progressive jusqu'à leur limite ultime des résultats de thermométrie reportés aux paragraphes suivants est le fruit de huit années de travail. La méthode a été mise en oeuvre pour la première fois au laboratoire fin 1967 par Eric Varoquaux. Ma contribution à cet effort de thermométrie avancée auquel, en plus de Monique Sudraud, Pierre Piéjus et Olivier Avenel ont également collaboré, porte sur les cinq dernières années.

Nous pensons que notre réalisation en laboratoire de l'échelle T_{62} est précise à $\pm$ 1 mK près. Cette précision de réalisation est de l'ordre de la justesse de l'échelle.

a) Procédure de lissage des éléments d'étalonnage.

Un facteur également important quant à la précision absolue des étalonnages réside dans la méthode d'interpolation entre les points de calibration des résistances. Nous avons tout d'abord adopté une représentation par lissage polynomial obtenu par une méthode de moindres carrés (32). Un développement de la forme :

$$\mathrm{Ln}\, R = \sum_{n=0}^{x} a_n T^{-n} \qquad (49)$$

où x = 4 dans la majorité des cas, donne des résultats satisfaisants puisque l'écart quadratique moyen relatif entre les valeurs calculées par la formule (49) et les valeurs mesurées est de l'ordre de qq 10^{-4} à qq 10^{-3} sur R (table 4). Nous avons pour les résistances 150 Ω AB, comparé ce résultat à la

formule donnée par J.R. Clément et E.H. Quinnel (33).

$$\frac{1}{T} = A^2 \, \mathrm{Ln}\, R + \frac{B^2}{\mathrm{Ln}R} + 2\,A\,B \qquad (50)$$

La figure 1 représente, pour la résistance R_1, l'écart $\frac{\Delta T}{T}$ entre les températures déduites, à résistance donnée, du lissage polynomial et de l'équation (50). Le rapport $\frac{\Delta R}{R} / \frac{\Delta T}{T}$ évoluant de 5,2 à 2,9 entre 1,2 K et à 2 K, on en déduit que cette courbe représente également l'écart relatif entre la valeur de la température obtenue par (50), et la valeur expérimentale. Notre "fit polynomial" est donc, en interpolation, supérieur à l'équation de Clément Quinnel.

	R_1	R_2	R_3	R_4	Jauge 1	Jauge 2
Type de résistance	150 AB	150 AB	150 AB	150 AB	Cryocal	C.G.E.
Utilisation	Etal.	Etal.	Jauge	Jauge	Jauge	Etal.
Nombre de points de mesure	27	27	43	26	18	29
Degré du lissage polynomial	4	4	5	7	3	4
$(R_m - R_1)/R_m$ R_m : res. mesurée R_1 : résultat du fit	0,5 10^{-3}	0,48 10^{-3}	2,4 10^{-3}	0,5 10^{-3}	0,6 10^{-3}	3 10^{-3}

Table 4.- Caractéristiques des lissages polynomiaux en $\mathrm{Ln}R = \sum_{n=0}^{\infty} a_n T^{-n}$

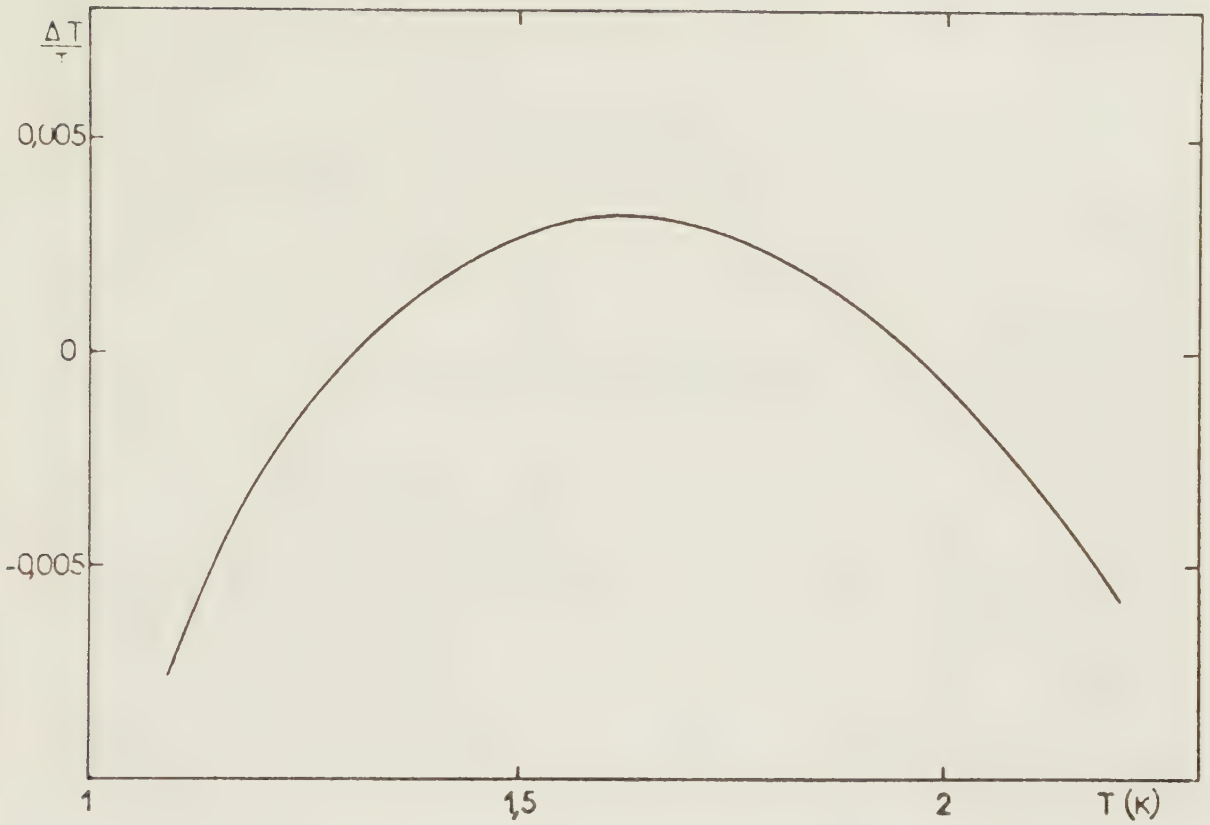


Fig.1- Ecart relatif entre les températures déduites, à valeur de résistance donnée, du lissage polynomial (49) et de la formule (50) de J.R. Clément et E.H. Quinnel. Cette courbe correspond à la résistance 150 Ω Allen Bradley R_1.

	Jauge 1	Jauge 2	R_4
Date de 1ère calibration et dispositif	Février 1973 -Réfrigérateur à dilution	Mai 1972 -Pression Fontaine	Avril 1972 -Pression Fontaine
Date de seconde calibration et dispositif	Juillet 1974 -Réf. dil.	Juillet 1974 -Réf. dil.	Janvier 1973 -Réf. dil.
Ecart moyen $\frac{T_2 - T_1}{T_1}$ * entre les deux courbes de calibration	non détectable	+ 1,1°/oo	-2,45°/oo

* L'expérience montre que pour les éléments étudiés, la courbe de calibration lorsqu'elle dérive, reste, en première approximation, parallèle à elle-même.

Table 5.- Evolution dans le temps des courbes de calibration de quelques résistances cryogéniques.

b) Stabilité à long terme des résistances et jauges calibrées.

La reproductibilité du thermomètre à RMN dépend évidemment de la stabilité à très long terme - plusieurs années - des résistances d'étalonnage . Nous avons donc contrôlé sur notre dispositif (fig. III.29) les courbes d'étalonnage de certains éléments calibrés depuis une à deux années. Un tableau d'ensemble des résultats est présenté en table 5; on y remarque l'excellent comportement des éléments testés. Il faut cependant préciser que la deuxième calibration de R_4 est consécutive à un choc thermique, ce qui explique la dérive plus importante de cet élément.

2. Thermométrie secondaire aux températures inférieures à 1°K.

Nous avons introduit plus haut la notion de thermomètre secondaire, intermédiaire indispensable pour la comparaison des températures mesurées par RMN sur divers échantillons métalliques. Nous avons, dans la majorité des cas, utilisé ce procédé puisque le système muni d'une chambre d'expérience indépendante ne fut introduit que plus tard.

a) Thermométrie basse température par résistance.

Les résistances cryogéniques type 220 Ω Speer grade 1002, dont nous disposons, peuvent remplir cette fonction de comparaison. Leur résistance thermique est toutefois élevée en dessous de 100 mK (variation en T^{-3}). Pour éviter les effets parasites de chauffage,il faut diminuer la puissance de mesure ce qui en diminue la sensibilité. Les forces thermoélectriques engendrent par exemple une puissance suffisante à $T < 0,1$ K pour réchauffer de manière non négligeable ce type de résistance. Il nous faut donc bloquer le courant continu qu'elles provoquent par la mise en série d'un condensateur *. Nous constatons donc que la mesure à très basse température d'une résistance 220 Ω Speer n'est pas chose aisée puisque les facteurs d'erreurs expérimentales sont nombreux : aussi ne peut on espérer une reproductibilité de mesure inférieure à 1°/o** . Toutefois, un aspect intéressant de ces résistances cryogéniques (220 Ω Speer) est leur dynamique -la pente $\frac{\Delta R}{R} / \frac{\Delta T}{T}$ devient cependant assez faible aux alentours de 1 K - celle-ci a été mise à profit lors de l'étude des effets parasites observés sur l'échantillon de platine (fig. 11).

Les problèmes évoqués ci-dessus nous ont amené à mettre en oeuvre une technique nouvelle de thermométrie secondaire par mesure de la pression osmotique de la solution saturée de He^3 dans He^4 baignant l'échantillon. En dehors de l'aspect purement thermométrique qui nous intéresse ici, la pression osmotique permet de contribuer à la connaissance physique des mélanges He^3-He^4 (34).

b) Principe de fonctionnement de la jauge de pression osmotique

Le principe de fonctionnement de la jauge de pression osmotique utilisée est dû à H. London (35). Il utilise les deux faits suivants :

./.

---

* - La présence de ce condensateur C provoque à haute température une erreur de mesure de la résistance R quand la condition $R \gg \frac{1}{C\omega}$ n'est pas satisfaite. R étant une fonction décroissante de T ,il faut donc songer à ôter C du circuit de mesure à une température déterminée par compromis entre les deux effets parasites.

** - L'introduction des résistances 100 Ω Speer amincies permet d'espérer des meilleurs résultats puisque, à température donnée, leur résistance thermique est inférieure d'un facteur 50 à celle des résistances 220 Ω Speer (36)

a) la condition d'équilibre thermodynamique d'une solution est que le potentiel chimique de chacun des deux constituants soit partout le même. Ceci se traduit par l'équation :

$$\Pi + P_F = \text{cte}$$

Π est la pression osmotique

P_F est la pression fontaine de la solution

b) la conductibilité thermique de He^4 pur est considérablement plus grande que celle de solutions même très diluées.

La jauge de pression osmotique est constituée de deux chambres. La première (la chambre de mélange du réfrigérateur ou la chambre d'expérience) est refroidie en-dessous de 750 mK. La pression fontaine y est négligeable. La seconde est un bulbe adiabatique relié à la première par un capillaire dont un point est thermalisé à 750 mK. Si l'on chauffe ce bulbe de manière à ce que la pression fontaine y devienne égale à la pression osmotique de la chambre d'expérience, il s'établit dans le capillaire un courant de phonons qui chasse les atomes d'hélium 3 vers la partie froide. Ces phonons disparaissent au point de thermalisation à 750 mK. A l'équilibre thermodynamique ainsi réalisé, la pression de la chambre froide n'est due qu'à Π et la pression de la chambre adiabatique remplie d'hélium 4 pur n'est due qu'à P_F. La jauge de London fait donc correspondre à chaque point de la courbe de séparation de phase - donné par la température T_C de la chambre froide - une température T_B du bulbe telle que :

$$P_F \Big|_{T_B} = \Pi \Big|_{T_C}$$

La mesure de T_B permet de déterminer T_C. Les variations respectives en température de P_F et Π font que pour T_C compris entre 25 mK et 300 mK, T_B varie de 1,3 K à 1,6 K. La jauge de pression osmotique remplace donc une mesure délicate à basse température par une autre plus simple à $T > 1K$. T_B est mesurée par des résistances ou jauges au germanium dont les courbes de calibration doivent être précises et reproductibles. On retrouve donc les problèmes qui se sont posés lors des étalonnages en température du thermomètre à RMN.

Une description détaillée de la construction et du fonctionnement de la jauge de pression osmotique de London est donnée dans les références (35) et (37). Les deux points essentiels que nous retiendrons ici sont :

1) La température du bulbe reste constante pour une variation d'un facteur 100 de la puissance de chauffage (typiquement 1 erg/s à 100 erg/s).

2) La température supérieure de fonctionnement d'une jauge de pression osmotique est de 200 mK à 250 mK lorsque la mesure est effectuée dans la chambre de mélange du réfrigérateur.

I.5. INTRODUCTION A LA PRESENTATION DES EXPERIENCES DE THERMOMETRIE

L'ordre de présentation des expériences de thermométrie et des résultats obtenus est le suivant :

- Le premier paragraphe I.6 est consacré aux réglages du spectromètre à RMN. On s'intéresse en particulier à la variation de l'amplitude du signal de précession libre en fonction :

  1) de la valeur du champ directeur.
  2) du temps θ_1 d'irradiation du système de spins.
  3) de l'amplitude du champ tournant H_1.

- En I.7, je présente un résumé de l'ensemble des étalonnages du thermomètre: sensibilité et vérification de la loi de Curie entre 1,2 K et 2 K.

- En I.8, je compare les températures RMN obtenues sur différents échantillons métalliques dans la gamme 25 mK - 1 K. Cette comparaison est effectuée soit directement (Al III, Cu IV), soit par l'intermédiaire de la jauge de pression osmotique (de 25 mK à 200 mK).

Les mesures de temps de relaxation spin-spin des métaux sont discutées au paragraphe I.9. Les valeurs de T_2 sont déduites d'un dépouillement photographique des signaux de précession libre puis comparées aux valeurs obtenues par l'intermédiaire du voltmètre à échantillonnage.

- Le paragraphe I.10 est consacré aux mesures de temps de relaxation spin-réseau et donc à la vérification de la loi en T^{-1} de Korringa. Ceci amènera à analyser les perturbations thermiques provoquées par les impulsions radio-fréquences.

I.6. INFLUENCE DES PARAMETRES H_o, H_1, θ_1 SUR L'AMPLITUDE DU SIGNAL DE PRECESSION LIBRE.

1. Influence de H_o

L'amplitude - et la composition harmonique dans le cas particulier du cuivre - du signal de précession libre dépend, à fréquence donnée, du réglage du champ principal H_o(I.3). Nous avons représenté en figure 2 l'évolution de

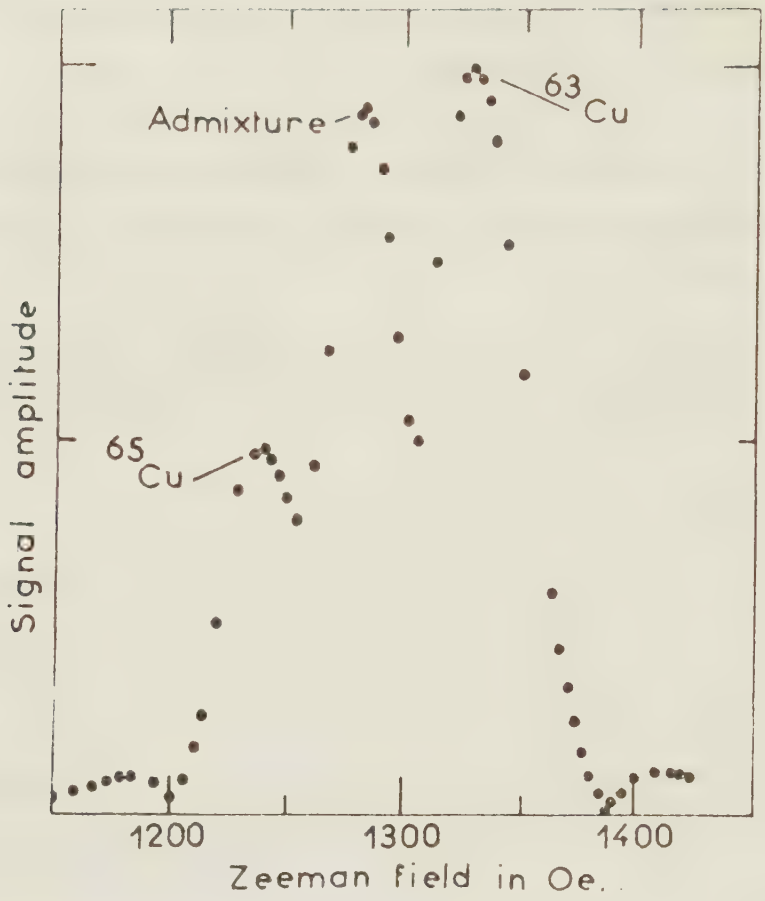


Fig.2- Evolution, pour un échantillon de cuivre, de la tension de sortie du spectromètre en fonction de la valeur du champ principal, à fréquence d'irradiation de 1,5 MHz.

la tension de sortie du voltmètre à échantillonnage en fonction du champ appliqué au système de spins. Les conditions expérimentales sont les suivantes : l'amplitude du champ H_1(44 G) est grande devant la largeur de raie du cuivre et le temps θ_1 (6,6 µs) est réglé de manière à optimiser à l'accord l'amplitude du signal de précession de ^{63}Cu.

On tire de la figure 2 les informations plus précises suivantes :

1) La valeur expérimentale 0,486 du rapport des amplitudes maximales des réponses des deux isotopes est, à la précision des mesures, égal au rapport théorique 0,487.

2) L'écart relatif des positions de résonance des deux isotopes du cuivre est de 7,17% ce qui correspond à l'écart gyromagnétiques (Table 2).

3) Le maximum intermédiaire correspond à un signal d'entrée du détecteur modulé à 100% à la fréquence de battement des deux isotopes (107,7 kHz).

Nous avons signalé en I.3 (2) que cette dernière position d'accord n'est pas intéressante du point de vue de la stabilité thermique de la composition harmonique du signal délivré au détecteur.

2. Influence de la largeur de l'impulsion d'émission (θ_1)

L'amplitude du signal de précession libre est,dans le cas idéal, proportionnelle au facteur : $\sin(\gamma_n H_1 \theta_1)$ (37). Le signal mesuré à la sortie du voltmètre à échantillonnage varie donc en $|\sin(\gamma_n H_1 \theta_1)|$. Plusieurs facteurs peuvent modifier de façon notable ce comportement idéal à l'accord parfait :

1) La présence de deux isotopes.
2) L'inhomogénéité du champ H_1 qui provoque une distribution des angles de nutation.
3) L'effet de peau qui modifie, en fonction de la distance à la surface du métal, les amplitude et phase du champ H_1 et de la réponse des spins.
4) L'importance du temps θ_1 par rapport à T_2. Les équations de Bloch permettent en effet de montrer que si la condition $\theta_1 \ll T_2$ n'est pas vérifiée, l'amplitude du signal de précession libre décroît d'un facteur $\exp(-\frac{\theta_1}{2T_2})$.

Nous avons porté en figure 3 la tension de sortie du spectromètre en fonction de la largeur θ_1 de l'impulsion radiofréquence pour les échantillons Cu II et Pt. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

a) Le champ H_o est accordé à la fréquence d'excitation des spins (pour le cuivre l'accord est effectué sur ^{63}Cu).

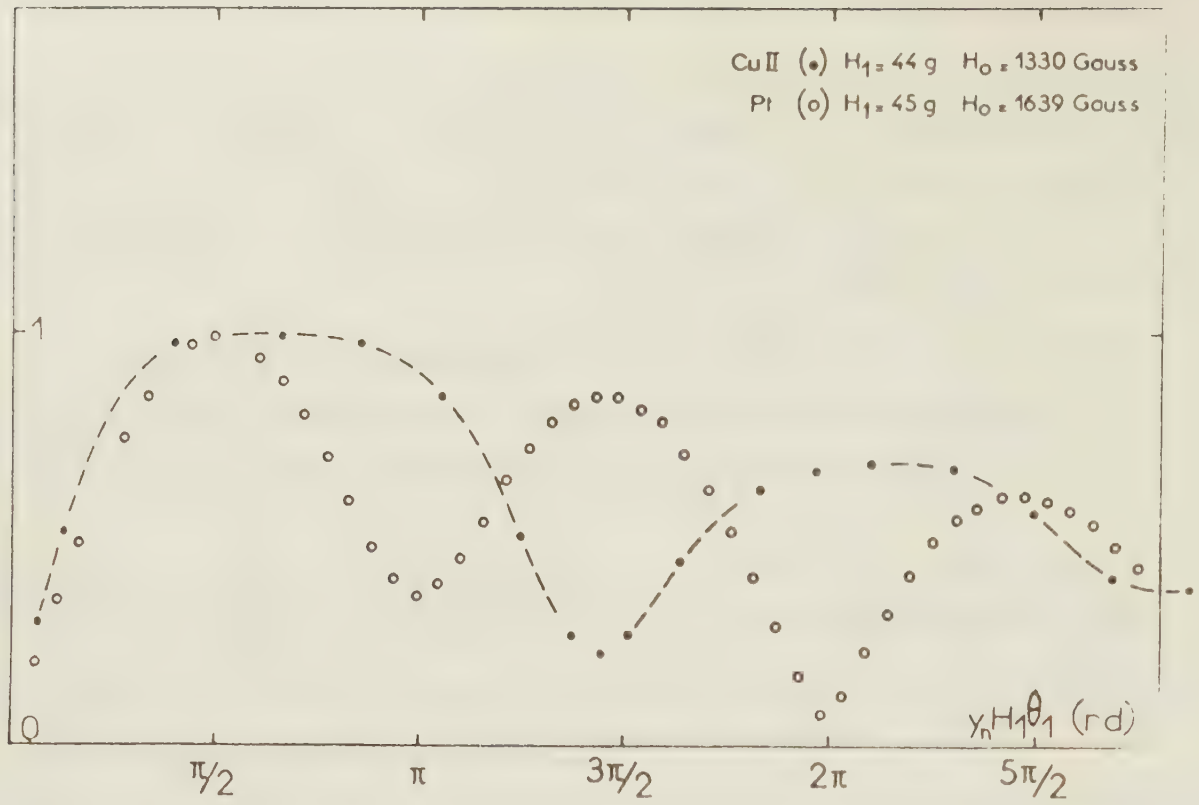


Fig.3- Evolution de la tension de sortie du spectromètre en fonction de l'angle de nutation $\gamma_n H_1 \theta_1$.

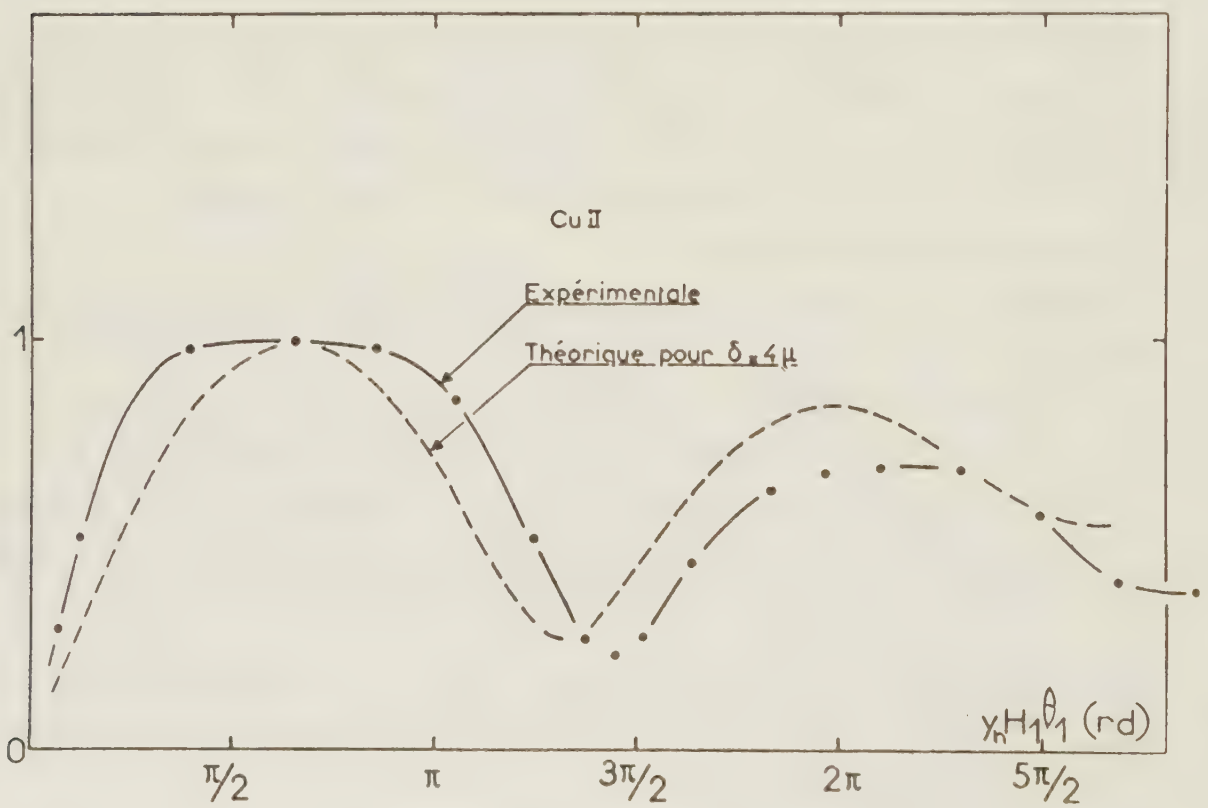


Fig.4- Influence de l'épaisseur de peau sur la variation avec l'angle de nutation de l'amplitude du signal de précession libre d'un échantillon composé de fils de diamètre 15 μ alignés dans la direction du champ H_1. L'accord avec l'expérience est le meilleur pour une profondeur de pénétration de 4 μ.

b) Le champ H_1 est grand devant le champ local ce qui, pour des angles de nutation inférieurs à 3π, permet de vérifier la condition 4).

On remarque que les deux courbes portées en figure 3 n'ont qu'un assez vague rapport avec le comportement idéal en $\left| \text{Sin} (\gamma_n H_1 \theta_1) \right|$; on peut cependant en tirer les enseignements suivants :

A) Echantillon CuII : Cet échantillon est composé de fils isolés de diamètre 15 μ et de résisitivité à 4,2 K $\rho_m = 1{,}3\ 10^{-8}\ \Omega$ cm. Les fils sont alignés dans l'axe de la bobine et seuls les 2/3 de l'échantillon sont à l'intérieur de la self. On entrevoit donc trois causes de déviations par rapport à la loi idéale :

1) La présence des deux isotopes qui est en particulier responsable de l'applatissement des maxima.

2) L'inhomogénéité spatiale du champ H_1 sur la position des spins situés à l'extérieur de la self.

3) L'effet de peau , puisque le diamètre des fils utilisés est supérieur à la profondeur de pénétration de 5 μ calculée en supposant un rapport de résistivité $\frac{\rho_{m(300\ K)}}{\rho_{m(4,2\ K)}} = 100$

Nous avons calculé l'effet de l'épaisseur de peau sur l'amplitude du signal de précession libre en adaptant pour des fils la méthode employée par Mehring et al (38) dans le cas d'échantillons plans. La figure 4, représente les courbes expérimentale et théorique correspondant à l'échantillon Cu II. La courbe théorique la plus proche de notre résultat expérimental correspond à une profondeur de peau de 4μ, valeur peu différente de l'évaluation directe.

B) Echantillon de platine :

Le cas du platine est plus délicat ; en effet cette poudre n'est pas isolée comme l'aluminium et le cuivre par une couche superficielle d'oxyde. Il y a donc contact électrique entre les grains ce qui permet la circulation des courants de Foucault. Afin de vérifier qu'il y a pénétration totale dans un grain de platine pris isolément, calculons par défaut l'épaisseur de peau en ne tenant compte, dans la résistivité, que de la contribution des 44 ppm d'impuretés de fer présentes dans l'échantillon (Table 3) (39). Il vient :

$$\delta_{Pt} \simeq 4{,}7\ \mu$$

Le diamètre moyen des grains de platine est de 3 μ à 4 μ, il y a donc pénétration totale du champ radiofréquence. On constate en figure 3 que les positions des extrema de la courbe de réponse de cet échantillon correspondent

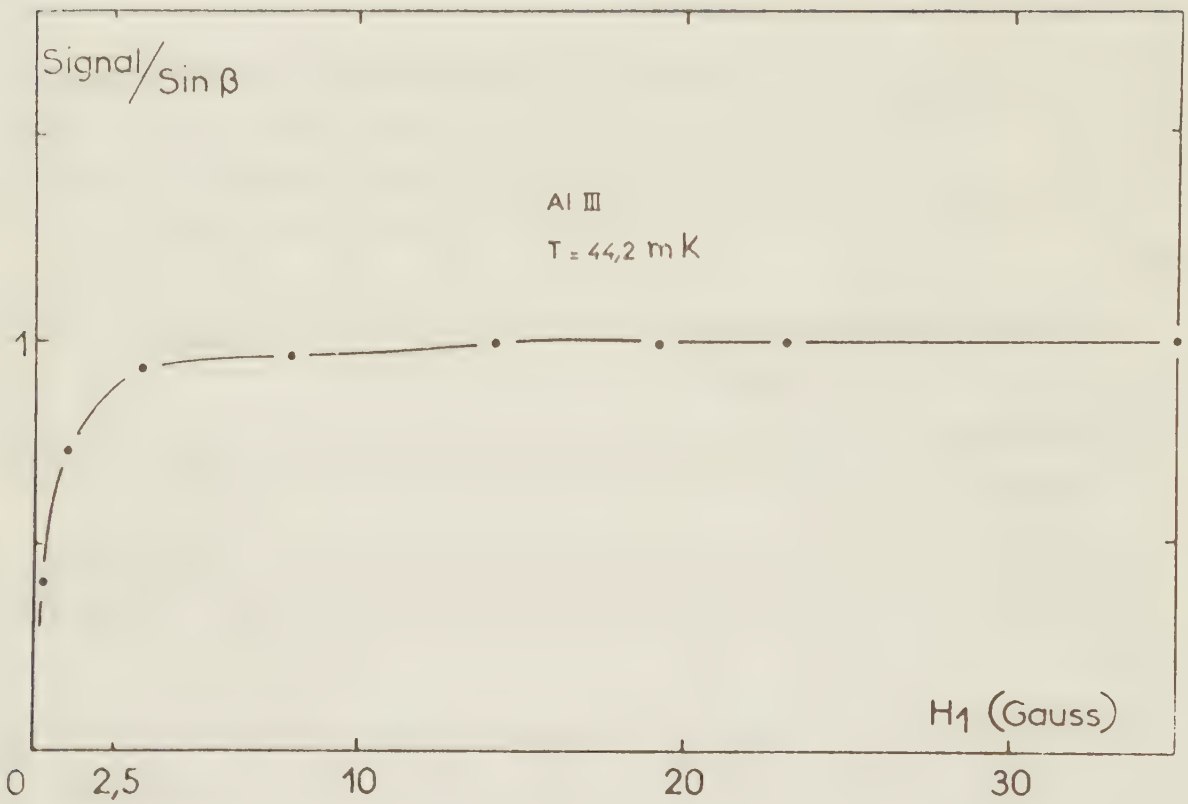


Fig.5- Evolution de l'amplitude du signal de précession libre en fonction de celle du champ de radiofréquence. La loi en $\mathrm{Sin}\beta = \mathrm{Sin}(\gamma_n H_1 \theta_1)$ est suivie tant que la condition $H_1 \gtrsim H_L$ est respectée.

à des angles de nutation de $\frac{\pi}{2}$; π , $\frac{3\pi}{2}$ etc. Il n'y a donc pas d'effet de peau multigrains. L'écart par rapport à la réponse théorique en $|\mathrm{Sin}(\gamma_n H_1 \theta_1)|$ est dû d'une part à un léger décalage par rapport à l'accord champ fréquence, d'autre part à une inhomogénéité spatiale du champ H_1.

C) Influence de l'amplitude du champ radiofréquence (H_1)

La loi de variation en sin ($\gamma_n H_1 \theta_1$) de l'amplitude du signal de précession libre n'est valable que si le champ H_1 appliqué est grand devant le champ local H_L ; dans le cas contraire, chaque spin est principalement affecté par le champ local qui varie de manière aléatoire d'un site à l'autre. On doit donc s'attendre pour $H_1 \simeq H_L$, à une diminution progressive du signal observé par rapport à la loi en sin ($\gamma_n H_1 \theta_1$). (40).

Nous avons représenté en figure 5 l'écart de l'amplitude du signal de précession libre de l'aluminium par rapport à la loi en sinβ (β: angle de nutation). L'angle de nutation β_{Max} correspondant à la valeur la plus élevée de H_1 a été déduit de mesures des temps de relaxation T_1 par l'intermédiaire de la quantité M(o) définie en (36). Les autres valeurs de β ont été déduites de la loi de proportionnalité entre H_1 et β .

On voit donc (figure 5) que l'amplitude du signal de précession libre suit d'une manière très satisfaisante la loi en sinβ tant que l'amplitude du champ H_1 est supérieure à 5 G. L'écart par rapport à cette loi conduit à une évaluation grossière du champ local de l'ordre de 2 Gauss en accord raisonnable avec les valeurs données par JJ Spokas et al (23).

I.7. RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LA GAMME DE TEMPERATURE 1,2 K à 2 K.

Nous avons mis l'accent au paragraphe I.4. sur l'importance expérimentale de cette phase d'étalonnage par rapport à l'échelle T_{62} définie par la tension de vapeur de l'hélium 3. Les trois objectifs essentiels de cette phase d'étalonnage sont les suivants :

1) Définir la constante de calibration du thermomètre à RMN.

2) Déterminer par plusieurs points en température, la validité de la loi de Curie entre 1,2 et 2 K.

3) Vérifier, par l'intermédiaire de l'écart quadratique moyen des mesures l'accord entre les résultats expérimentaux et la formulation (40).

Avant d'en venir aux chiffres eux-mêmes, précisons un peu plus les conditions expérimentales.

Pour une question de disponibilité, la majorité des étalonnages a été effectuée par l'intermédiaire de résistances Allan Bradley 150 Ω (Table 6).

Afin de se préserver contre toute défaillance d'une des résistances (ceci est également vrai pour la mesure de la température de la jauge de pression osmotique), les thermomètres secondaires sont doublés.

c) En vue d'améliorer le contact thermique entre les différents thermomètres, ces résistances baignent avec l'échantillon dans la solution ^3He ^4He des chambres de mélange ou d'expérience.

d) Lors des expériences effectuées dans la chambre de mélange du réfrigérateur, les opérations d'étalonnage se déroulent après arrêt de la circulation du mélange ^3He ^4He (le réfrigérateur à ^4He fonctionne seul). L'isolation thermique de la chambre de mélange est dans ces conditions pratiquement parfaite (dérive thermique inférieure à 10 mK par heure : soit $\Delta T/T < 10^{-2}$). Un changement de point de consigne s'obtient par application temporaire d'une puissance de chauffage à la chambre de mélange.

e) Afin de s'affranchir des dérives du gain de la chaîne de réception, chaque séquence de mesure de température est suivie d'une séquence d'étalonnage. Le paramètre intéressant est donc le rapport S/E (III.2(1)) ; les déviations par rapport à la loi de Curie se déduisent des écarts par rapport à une constante du produit :

$$k = T \; S/E \qquad (51)$$

où T est la température donnée par les résistances de calibration (R_1,R_2, J_2). Il faut également signaler que durant toute la phase de calibration, le facteur d'atténuation de la tension étalon délivrée par le générateur pilote est maintenu constant ; ceci afin d'éviter les incertitudes de calibration de l'atténuateur (III.2(3)).

./.

Echantillon	Cu_{II}	Cu_{III}	Cu_{IV}	Al_{I}	Al_{II}	Al_{III}	Pt
Thermomètres secondaires dans la zone 1,2 K à 2 K.	R_1 R_2	R_1 R_2	Jauge 2	R_1 R_2	R_1 R_2	Jauge Ge_2	R_1 R_2
Thermomètres secondaires pour la jauge de pression osmotique.	R_3 R_4	Jauge Ge_1	Jauge Ge_1	R_3 R_4	Jauge Ge_1	Jauge Ge_1	Jauge Ge_1

Table 6.- Thermomètres secondaires utilisés pour l'étude des différents échantillons.

1. Rapport signal sur bruit des mesures d'étalonnage

La table 7 résume une étude comparative faite à 1 K entre le rapport signal sur bruit expérimental et celui que l'on déduit de la formule (40) après y avoir introduit les quelques facteurs de réduction supplémentaires que sont l'effet de peau, l'effet quadrupolaire (Cu), l'atténuation du signal de précession libre à l'instant de la mesure.

Afin d'avoir une idée plus précise de l'amplitude du signal de RMN, il faut définir la bande équivalente de bruit de la chaîne de réception du spectromètre. Ce bruit provient essentiellement du préamplificateur, il est d'abord filtré par les deux circuits bouchon de l'amplificateur sélectif, puis détecté et à nouveau filtré par le réseau passe bas du voltmètre à échantillonnage. Appelons β_{sn} et β_{dn} les bandes équivalentes de bruit de l'amplificateur sélectif et du voltmètre à échantillonnage. On sait que si $\beta_{dn} \ll \beta_{sn}$ et si le détecteur est linéaire (ce qui est le cas dans nos conditions expérimentales puisque le bruit est faible par rapport au signal de résonance) la bande équivalente de bruit globale du récepteur est β_{dn} (41).

Evaluons, dans nos conditions expérimentales, les quantités β_{sn} et β_{dn}:
- Si on appelle Q le facteur de qualité de chacun des deux circuits sélectifs β_{sn} s'écrit :

$$\beta_{sn} = \frac{\pi f_n}{4Q} \qquad (52)$$

où f_n est la fréquence d'accord des circuits bouchon .

Pour Al et Cu on a Q = 10 , d'où β_{sn} = 118 kHz

Pour Pt on a Q = 30 , d'où β_{sn} = 39 kHz

- Si on appelle τ_1, τ_2, τ_3, les constantes des temps du filtre passe bas du détecteur (Appendice 3), on trouve :

$$\beta_{dn} = \frac{1}{4}\left[\frac{1}{\tau_1\left(1-\frac{\tau_2^2}{\tau_1^2}\right)\left(1-\frac{\tau_3^2}{\tau_1^2}\right)} + \frac{1}{\tau_2\left(1-\frac{\tau_1^2}{\tau_2^2}\right)\left(1-\frac{\tau_3^2}{\tau_2^2}\right)} + \frac{1}{\tau_3\left(1-\frac{\tau_1^2}{\tau_3^2}\right)\left(1-\frac{\tau_2^2}{\tau_3^2}\right)}\right] \qquad (53)$$

en prenant les valeurs de τ_1, τ_2, τ_3, données en Appendice 2, il vient :

$$\beta_{dn} = 2{,}8 \text{ kHz}$$

ceci quel que soit l'échantillon étudié. La bande équivalente de bruit du récepteur vaut donc 2800 Hz, et la tension efficace de bruit : 0,15 µv.

Les résultats expérimentaux présentés en table 7 nécessitent les commentaires suivants :

1) Le rapport signal de résonance sur bruit est tiré de l'écart quadratique moyen de la quantité T S/E. Cette quantité fait intervenir la température qui évolue légèrement d'une mesure à la suivante, elle est donc soumise à l'incertitude de la mesure de R_1, R_2 ou J_2.

2) La limite expérimentale de 3000 correspond à la précision ultime du système qui est finalement limitée par la précision de lecture des résistances R_1 R_2 ou J_2 et par l'équilibre thermique entre ces thermomètres secondaires et l'échantillon de RMN*.

3) Les résultats obtenus sur Cu III et Cu IV ne sont pas très significatifs puisqu'aucune mesure systématique de rapport signal sur bruit n'a été effectuée pour ces échantillons.

./.

---

* De plus, le bruit propre du détecteur limite le rapport signal du bruit de sortie du récepteur à environ 5000 dans nos conditions d'utilisation.

	Cu I	Cu II	Cu III	Cu IV	Al I	Al II	Al III	Pt
Tension efficace de précession libre calculée par (40) à l'instant θ_1	4,03mv	1,67 mv (sur 2,7 gr)	1,32mv	1,35mv	6,55mv	8,65mv	18,4mv	50 µv
Facteur de qualité du circuit de résonance	7	7	7	7	7	7	7	14
Facteur d'atténuation dû à l'effet de peau		2						
Facteur d'atténuation dû à l'effet quadrupolaire			2,5	2,5				
Atténuation due au temps mort et au temps d'intégration	1,8	2,45	2	2	3,76	3,76	3,76	1,38
Rapport signal sur bruit expérimental	2800	2900	290	300	1650	1640	3000	200 à 400
Rapport signal sur bruit espéré	3300	2270	1630	1800	11260	15340	23700	275

Table 7.- Rapport signal sur bruit à 1 K pour les divers échantillons étudiés.

2. Vérification de la constante de Curie dans la gamme 1,2 à 2 K.

Nous avons porté en figures 6a, 6b, 6c, l'évolution en température du produit k = T S/E pour le cuivre, l'aluminium et le platine. On voit (fig. 6a, 6b) que ce produit est constant à la précision des mesures près soit environ 10^{-3} pour Cu et 3 10^{-4} pour Al. On remarque également que les thermomètres secondaires utilisés (R_1, R_2, J_2) comme référence de température n'introduisent pas de déviation systématique, ce qui permet de vérifier à postériori la précision relative de la courbe de calibration de ces éléments.

Le cas du platine,illustré en figure 6c, est bien moins clair. On constate d'une part que les variations de k sont de l'ordre de quelques pour cent (au lieu de quelques 10^{-4} précédemment), d'autre part que les résultats ne se recouvrent pas dans la limite de leurs barres d'erreur. On remarque enfin une irreproductibilité importante entre les résultats obtenus lors de deux séries d'expériences.

Cette irreproductibilité conduit immédiatement à penser à un effet d'origine purement expérimentale. L'examen des conditions de manipulation ne nous a pas permis de dégager avec certitude la source d'erreur. Il faut cependant mentionner que :

a) Le bobinage supraconducteur de champ principal utilisé lors de la première manipulation sur le platine était affecté d'un effet de trainage (le champ arrivant à sa position d'équilibre environ 20 minutes après la stabilisation de son courant d'alimentation). Un tel effet amplifié d'un facteur deux, peut expliquer la dérive de la quantité T S/E lors de la première expérience ; les étalonnages repérés par le symbole (●) ont en effet été effectués au début d'une expérience et dans le sens décroissant des températures.

b) Un second fait expérimental vient appuyer cette hypothèse. Il s'est produit, lors de la seconde expérience sur le platine une transition du solénoïde de champ principal qui a entraîné, pendant quelques heures, une instabilité de quelques pour cent sur tous les points de mesures de température. Les points affectés ont été éliminés comme indiqué sur la figure 11.

Ces deux faits nous amènent à suspecter la stabilité intrinsèque du champ principal indépendamment de celle de son alimentation. Par ailleurs, un contrôle rigoureux des conditions d'expérience a permis de mettre hors de cause les thermomètres secondaires R_1 et R_2 ainsi que le générateur pilote. Une seule inconnue demeure : la stabilité d'amplitude de l'impulsion d'émetteur ; cependant cet élément a par ailleurs fonctionné normalement tout au long des quatre

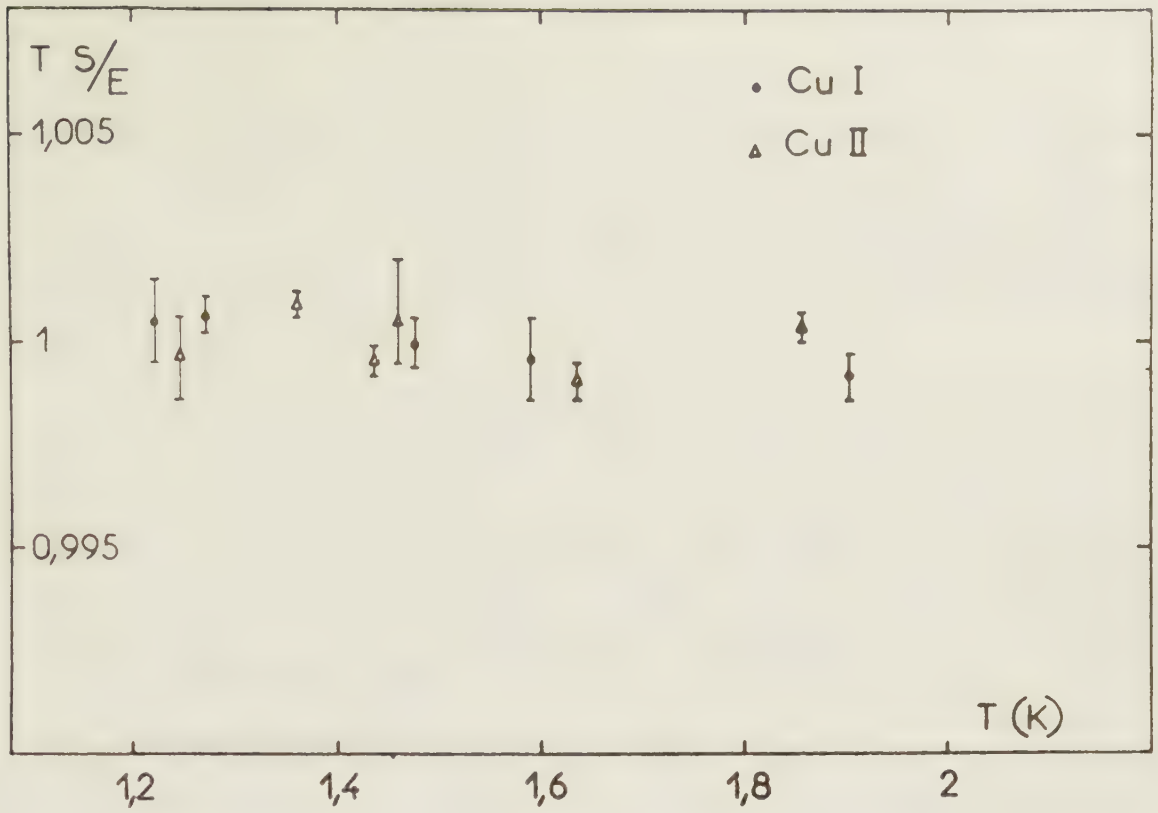


Fig.6a- Vérification de la loi de Curie entre 1K et 2K pour le cuivre.

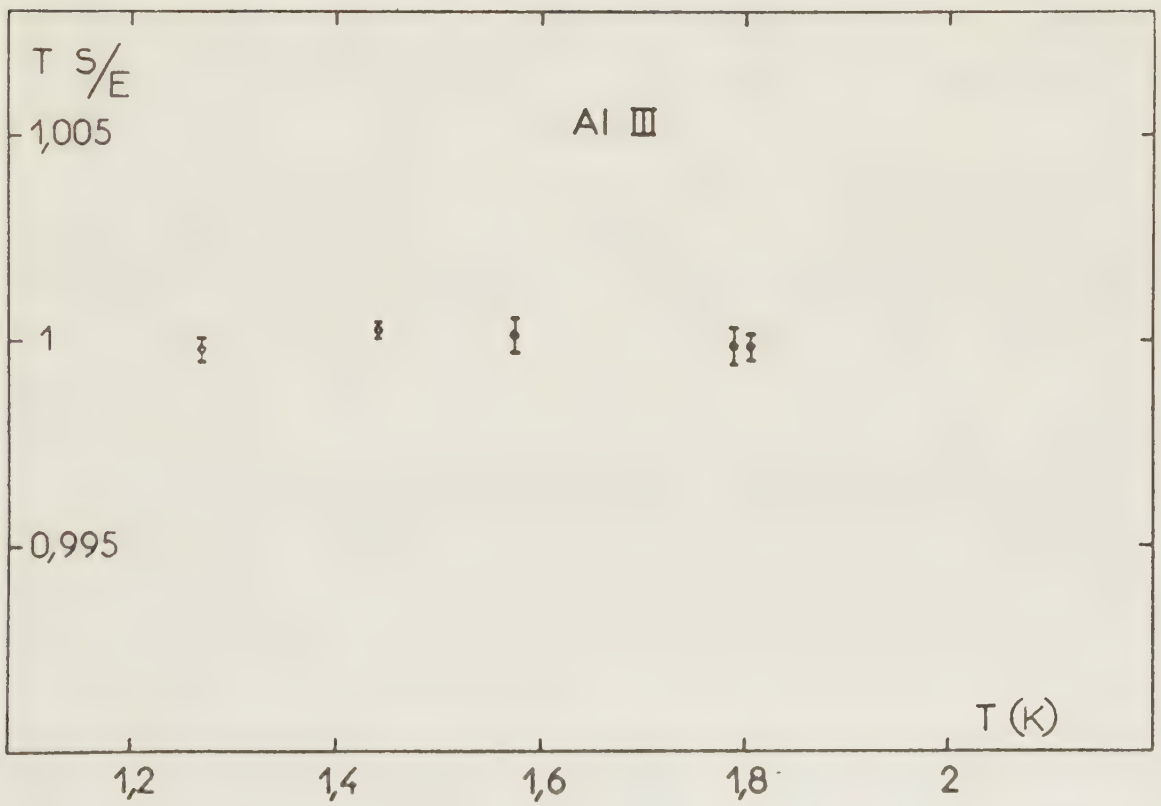


Fig. 6b- Vérification de la loi de Curie entre IK et 2K pour l'aluminium.

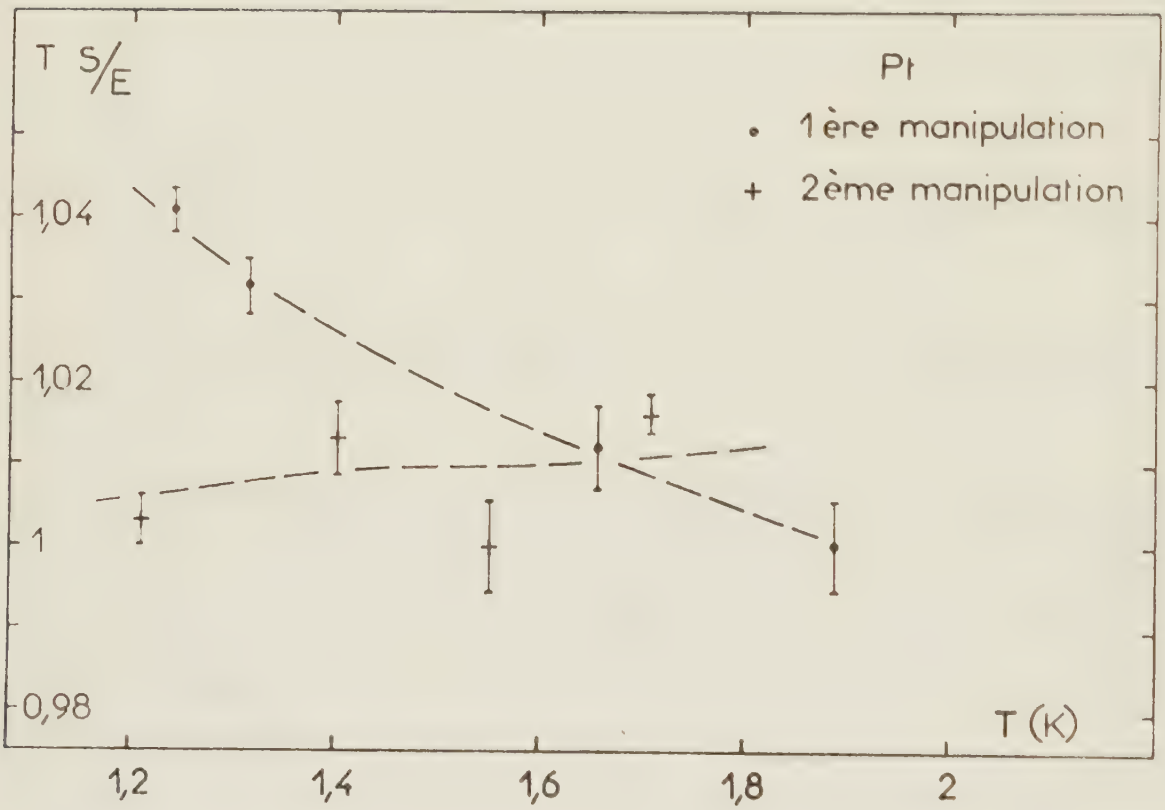


Fig.6c- Vérification de la loi de Curie entre 1K et 2K pour le platine. On remarque une irréproductibilité de comportement entre les deux expériences.

années d'expériences aussi bien avant qu'après l'expérience incriminée.

En raison des faits évoqués en a) et b), nous accordons une plus grande confiance aux mesures effectuées lors de la seconde expérience et qui traduisent une légère décroissance (1 à 2% entre 1,2 et 2 K) avec la température de la quantité T S/E*.

Les résultats présentés en figure 6a, et 6b nous permettent donc d'affirmer que les échantillons de cuivre et d'aluminium étudiés ne sont affectés dans cette gamme de température (1,2 et 2 K) d'aucune anomalie de susceptibilité et d'aucune modification de forme de raie. Avant de discuter le cas du platine il nous faut connaître l'évolution du produit T S/E sur toute la gamme de température cette discussion sera abordée au paragraphe I.11.

I.8. RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LA GAMME 25 mK-IK.

L'utilisation de la jauge de pression osmotique nous a permis de comparer sur une large dynamique de température les différents échantillons d'une expérience à l'autre. Le cas particulier du platine nous a conduit à utiliser une méthode de thermométrie secondaire par résistance pour combler le trou existant entre 200 mK et 1,2 K dans nos références thermométriques. Enfin, l'amélioration du système cryogénique et le besoin d'accroître la précision de cette comparaison sur toute la gamme de température nous ont amenés à effectuer une comparaison directe du cuivre et de l'aluminium.

La présentation de nos résultats à basse température s'effectuera donc en trois étapes : la première sera consacrée à la courbe de calibration $T_B = f(T_c)$ de la jauge de pression osmotique, la seconde au cas particulier du platine, la troisième à la précision ultime de notre appareillage par l'intermédiaire de la courbe $T_{Al}/T_{Cu} = f(T)$.

1. Courbe de calibration de la jauge de pression osmotique

La figure 7 représente la variation de la température du bulbe de pression osmotique T_B en fonction de la température de la chambre froide T_c sous pression hydrostatique nulle. Cette courbe est le résultat d'un "fit" obtenu à

---

* Je pense que les difficultés rencontrées lors de l'étalonnage de 1,2 K à 2 K avec un échantillon de platine sont réglées en éliminant deux séries de points : d'abord ceux qui ont suivi immédiatement la mise en champ de la première manipulation, ensuite ceux qui ont suivi immédiatement le "quench" de la seconde manipulation. Ces mesures erratiques ayant été éliminées, il reste une anomalie qui sera discutée en I.11.

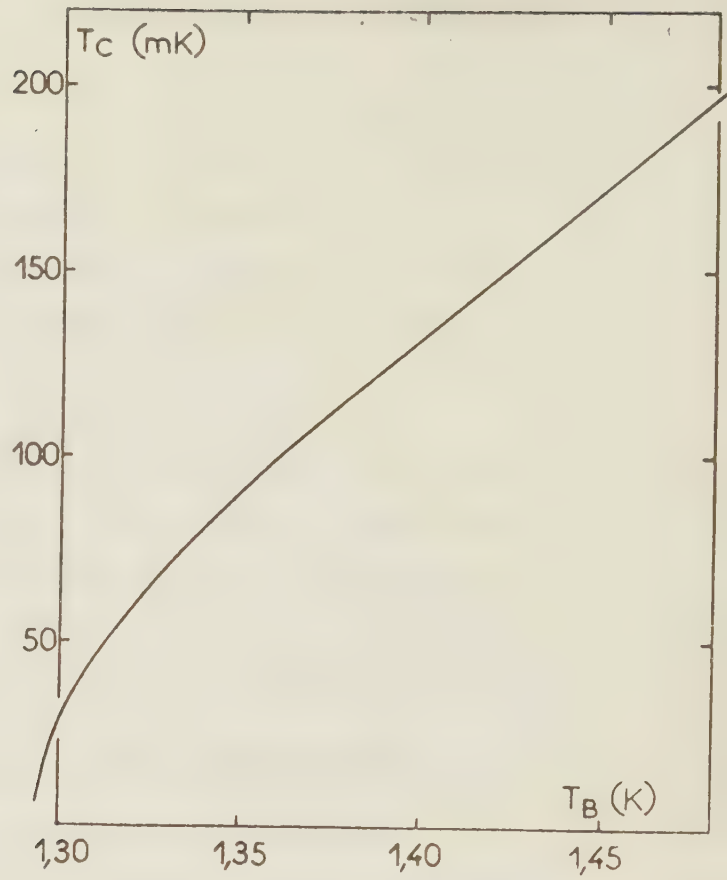


Fig.7- Courbe d'étalonnage de la jauge de pression osmotique. Ce tracé correspond à l'équation (54) obtenue par lissage des données expérimentales relatives aux échantillons Al II, Al III, Cu IV.

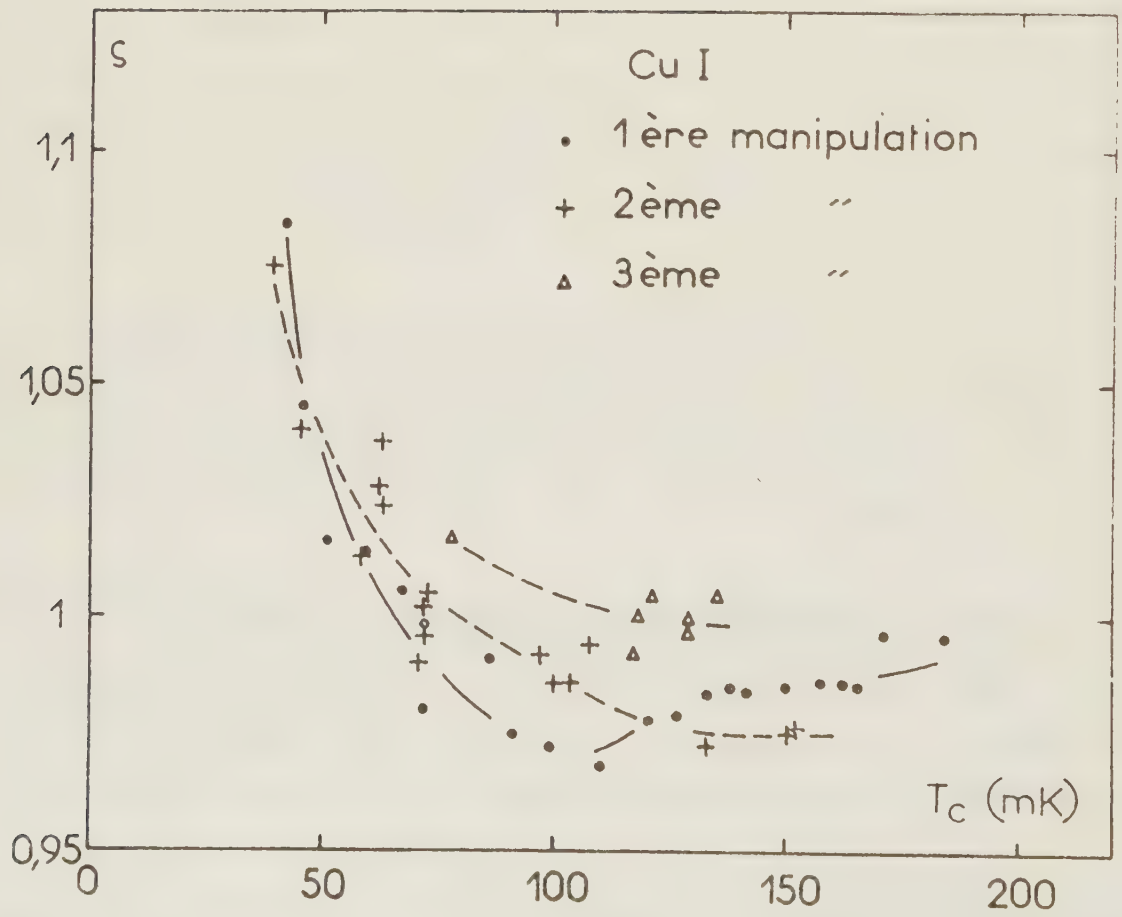


Fig.8- Ecart relatif sur T_c à T_B donné entre la température mesurée par RMN et celle que l'on déduit de l'expression (54). Ce relevé correspond à l'utilisation d'un premier jeu de résistances AB 150 Ω pour la mesure de T_B.

partir des mesures effectuées sur Cu IV et Al III* :

$$T_B = 1{,}29354 + 9{,}1801\ T_c^2 - 26{,}108\ T_c^3 + 20{,}449\ T_c^4 \qquad (54)$$

T_B et T_c en degré K.

La forme adoptée pour ce fit polynomial est celle conduisant à la convergence la plus rapide . Elle correspond également au développement à basse température des propriétés des mélanges saturés (42) . Sa validité est limitée à des mesures d'interpolation c'est-à-dire à la gamme de température allant de 25 mK à 250 mK. On peut également noter sur cette courbe que la pente vaut 2,43 à 25 mK, et 0,83 à 200 mK; il nous faut donc une très grande précision de calibration et de mesure de T_B pour obtenir une précision raisonnable sur T_c tout particulièrement aux plus basses températures . (Une imprécision de 1 mK sur T_B conduit à une erreur sur T_c de 2,5 mK à 25 mK et de 0,8 mK à 200 mK).

Afin de comparer les résultats $T_c = f(T_B)$ obtenus pour les divers échantillons de cuivre et d'aluminium,nous avons porté en figures 8, 9 et 10 les écarts :

$$\delta = \left. \frac{T_{c\,RMN} - T_{c\,fit}}{T_{c\,RMN}} \right|_{T_B} \qquad (55)$$

des températures $T_{c_{RMN}}$ par rapport aux valeurs $T_{c_{fit}}$ déduites de (54).

En figure 8, la température T_B est donnée par un premier jeu de résistances Allen Bradley 150 Ω et l'écart moyen δ est d'environ -1%. L'écart entre les différentes courbes de la figure 8 (ceci est également valable en figure 9) vient d'une part de l'utilisation pour la mesure de T_B de différents ponts de mesure (I.4 (1)),d'autre part de la précision absolue de la valeur Tc_{RMN} qui dépend de la qualité des étalonnages (I.7). L'évolution en température des trois courbes est due à une erreur de calibration des résistances de mesures de T_B qui est maximale au voisinage de T_c = 40 mK et vaut :

$$\frac{\Delta T_B}{T_B} = -\ 1{,}6‰$$

---

* Des mesures de pression osmotique d'une solution saturée He^3-He^4 sous une pression hydrostatique de 1010 mB ont permis d'établir la correspondance :

$$T_B = 1{,}31973 + 9{,}9747\ T_c^2 - 40{,}5098\ T_c^3 + 67{,}375\ T_c^4$$

T_B et T_c en degré K.

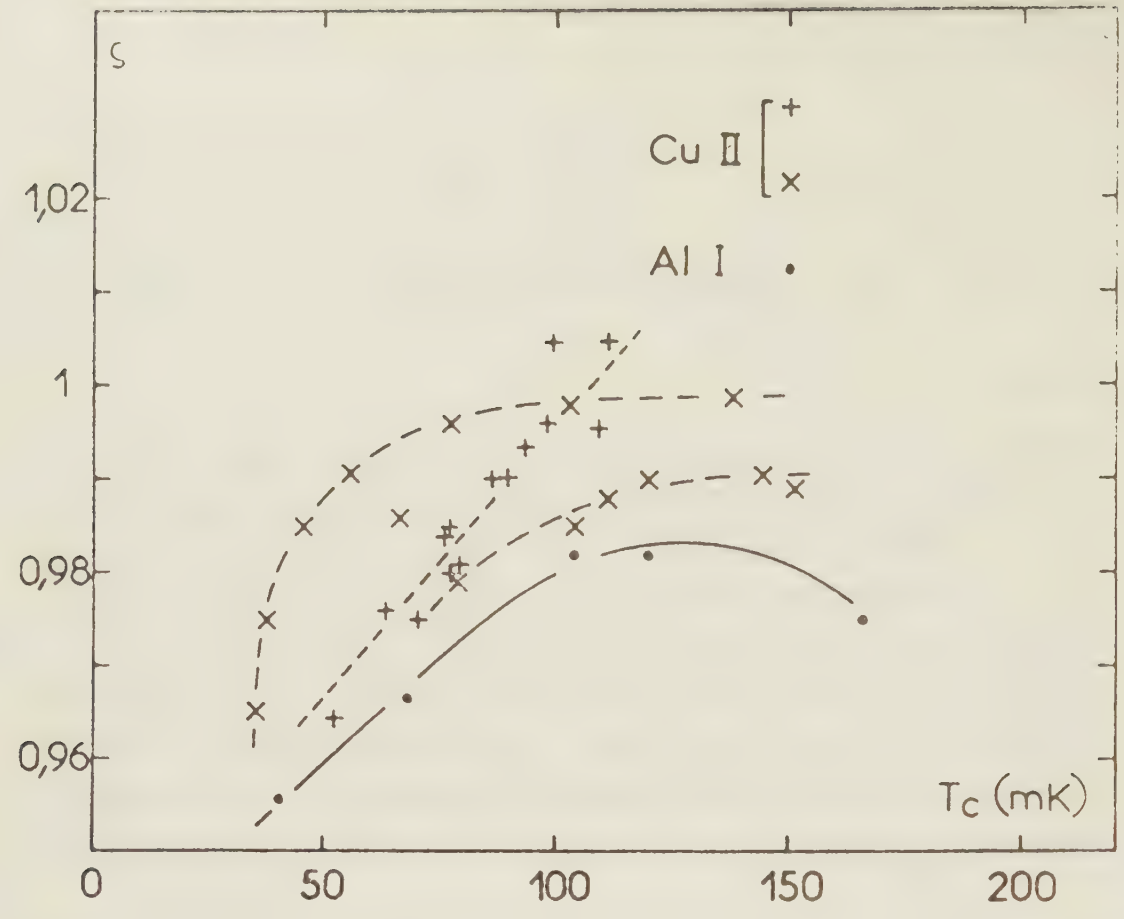


Fig.9- Variation en température de δ (55). T_B est mesurée par un deuxième jeu de résistances.

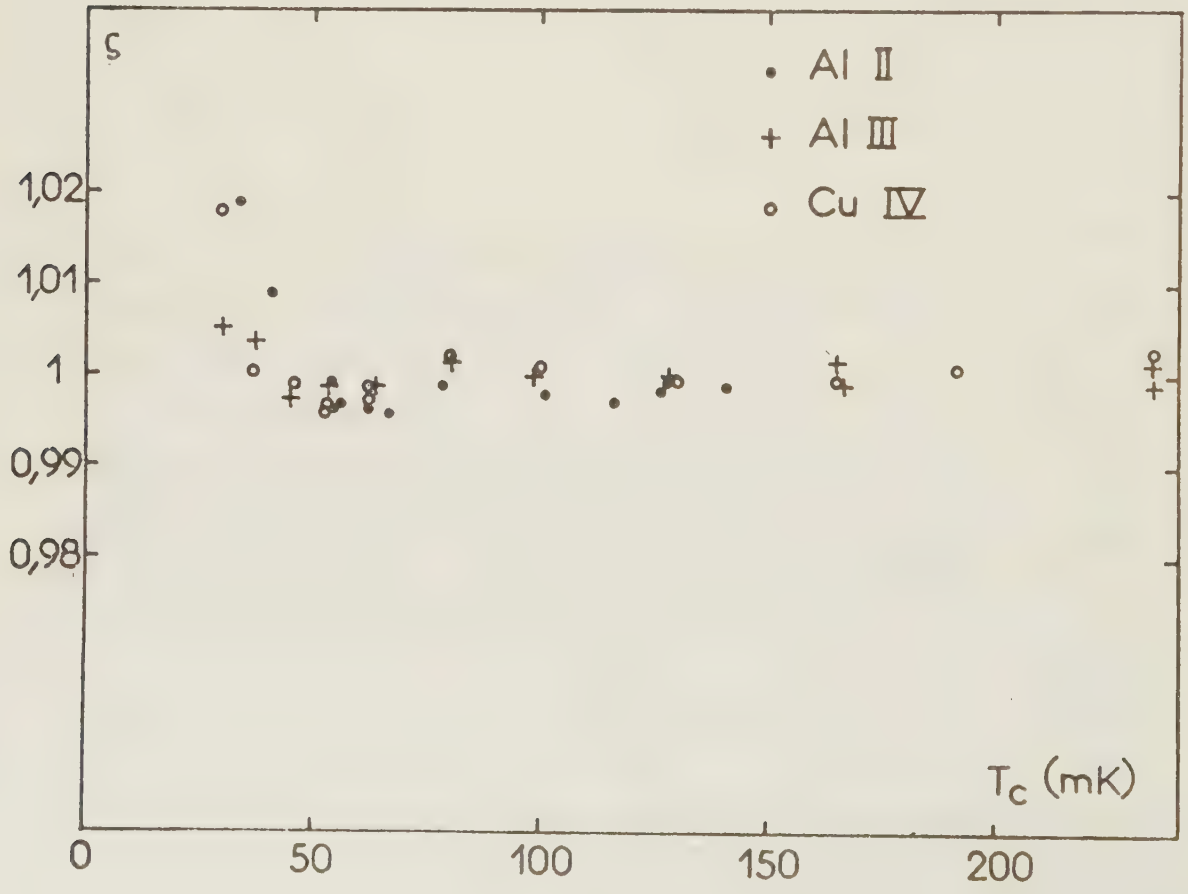


Fig.IO- Variation en température de δ (55). La mesure de T_B est effectuée par une jauge au germanium. On remarquera l'excellent recoupement des résultats de deux expériences menées à I5 mois d'intervalle.

Ce même effet de déviation systématique de δ en température est observée en figure 9. La température T_B est ici mesurée par un autre jeu de résistances Allen Bradley R_3, R_4 (table 4). Une erreur de calibration de ces résistances conduit à une déviation systématique des courbes aux températures inférieures à 80 mK; la déviation maximale est de -4% à 35 mK, ce qui correspond à un $\frac{\Delta T_B}{T_B}$ de 0,6% et à un $\frac{\Delta R}{R}$ de 2,9 10^{-3}.

L'utilisation de la jauge au germanium J_1 (table 4) pour la mesure de T_B a permis d'augmenter la précision relative sur la température du bulbe. En effet, cette jauge a été calibrée puis mesurée par le même pont équipé de résistances de référence de précision. On constate en figure 10 une amélioration considérable de la concordance des résultats sur T_c pour un ensemble de trois échantillons, ce qui conduit aux conclusions suivantes :

a) La courbe de calibration de J_1 est stable à long terme puisque les expériences sur Al II d'une part et Al III, Cu IV d'autre part ont été menées à 15 mois d'intervalle.

b) L'écart moyen entre les points Al II (à $T_c \gtrsim 45$ mK) et le fit est de $-2\ 10^{-3}$ ce qui peut être attribué à un décalage de la constante d'étalonnage (51).

c) L'écart quadratique de δ (pour $T_c \gtrsim 45$ mK) est de $1,9\ 10^{-3}$ pour Al II, $2\ 10^{-3}$ pour Cu IV, $1,32\ 10^{-3}$ pour Al III, ce qui détermine la précision ultime du fit (54).

d) La comparaison, par le truchement de la jauge de pression osmotique, des courbes Al II et Al III à la courbe Cu IV permet de conclure que les susceptibilités de ces deux métaux suivent des lois en température identiques entre 30 mK et 220 mK. Lors de l'étalonnage entre 1,2 et 2 K, nous avons vérifié que ces lois identiques étaient en 1/T. Rien ne permet d'affirmer que cette loi reste en 1/T exactement à plus basse température. Toutefois le fait qu'elle soit indépendante de la nature du métal permet de penser qu'elle est de manière générale fondée sur les lois fondamentales de la mécanique statistique qui conduisent à la loi de Curie.

Par ailleurs, les modèles utilisés pour représenter les propriétés des solutions diluées ^3He ^4He (34) et notamment la pression osmotique ne laissent subsister qu'une faible marge d'erreur sur la courbe $\Pi_{sat}(T_c)$. Ceci fournit une vérification indépendante de l'échelle de température définie par la loi de Curie des spins nucléaires, vérification qui est, pensons-nous, de l'ordre de 5%. Une vérification de même nature provient de la comparaison avec

la courbe de fusion de l'hélium 3 à très basse température pour laquelle il s'est avéré que les températures thermodynamiques et de RMN concordent à mieux que 4% pour le point le plus bas en température (1.08 mK) et que 2% pour les points B' et A (2.20 et 2.75 mK) (15)(16). Comme on le verra au paragraphe (I.10), une vérification encore plus précise de la loi de Curie est fournie par la comparaison avec la loi de Korringa.

2. Le cas particulier du platine

L'anomalie de comportement observée entre 1,2 K et 2 K sur le platine nous a amenés à nous intéresser à la gamme de température allant de 220 mK à 1,2 K. Nous avons porté en figure 11 l'évolution en température de la quantité $k = \frac{TS}{E}$ (51) et nous savons que ce facteur expérimental est fonction de la constante de Curie de l'échantillon et de la forme du signal de précession libre . Suivant la gamme de température considérée, T est déduite soit du fit (54) ($T < 220$ mK), soit des résistances R_1, R_2 ($T > 1,2$ K); soit d'une résistance 220 Ω Speer calibrée dans ces deux premières zones de température et "fittée" sur toute la gamme de température par la formule (56) (43) :

$$LnT = A + B\xi + Ln\left[\frac{\xi}{(\xi-1)^2}\right] \qquad (56)$$

avec $\xi = \frac{LnR}{Ln(220)}$, où R est exprimé en Ohms.

A et B sont des constantes à déterminer pour chaque résistance Speer. Comme l'a remarqué P. Roubeau, cette loi empirique ne possède pas de propriétés d'homogénéité par rapport à la valeur nominale de la résistance à l'ambiante. La pente $\frac{\Delta R}{\Delta T}$ de ce type de résistance dans la gamme d'utilisation, la précision absolue des points de calibration et la convergence des fits limitent la précision de cette thermométrie secondaire à environ 1%. Cette précision est néanmoins suffisante compte tenu des déviations observées (6,5%). L'anomalie de comportement est à relier à la pureté de cet échantillon (table 3) et nous aborderons cette discussion au paragraphe I.11.

3. Comparaison directe cuivre-aluminium

La figure 12 représente les résultats d'une expérience de comparaison directe des températures RMN déduites des échantillons Al III et Cu IV. Les deux bobines de résonance sont placées dans la chambre d'expérience du système cryogénique ce qui permet de déduire, pour chaque point de consigne de l'asservissement de température, les quantités T_{Al} et T_{Cu} (les mesures de T_{Al} et T_{Cu}

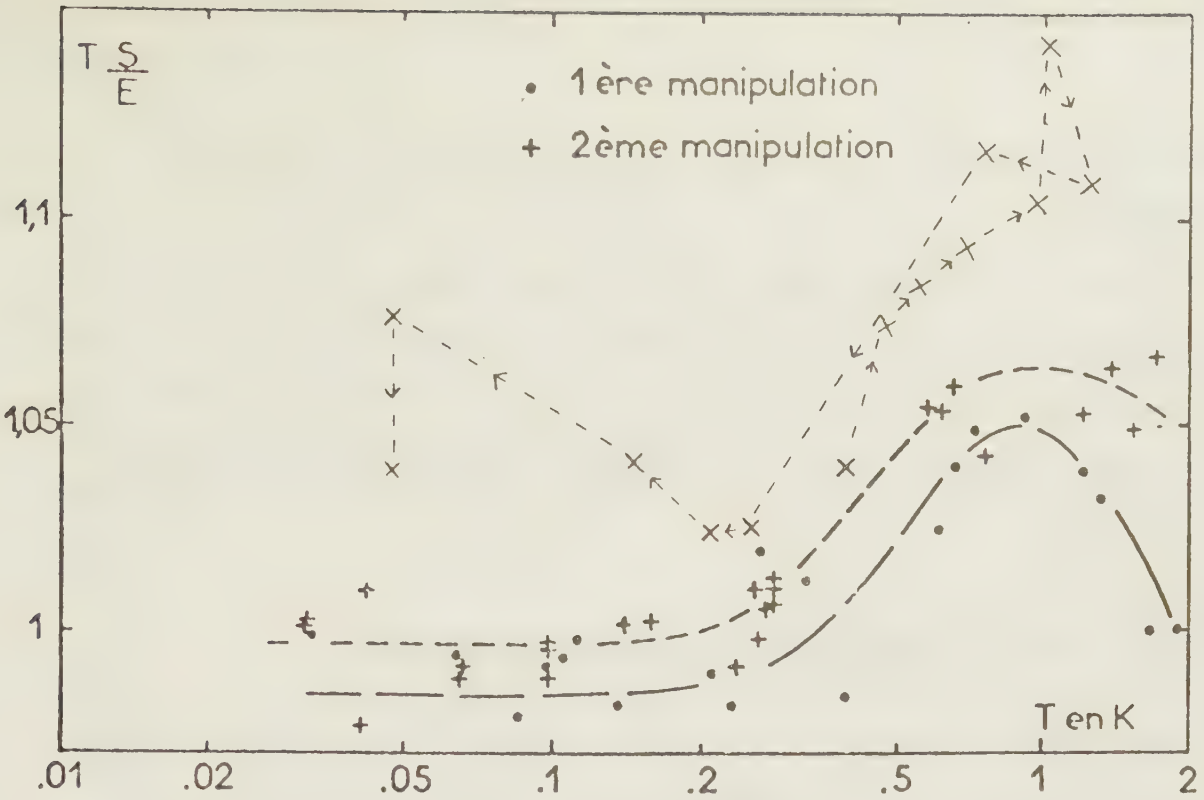


Fig.11- Evolution, sur toute la gamme de température du réfrigérateur, du rapport k = TS/E. Ce facteur k est sensible, d'une part aux déviations de susceptibilité par rapport à la loi de Curie, d'autre part aux modifications de la forme de raie. Les points de mesure repérés par le symbole (X) sont consécutifs à une transition du bobinage supraconducteur de champ principal et ont été éliminés.

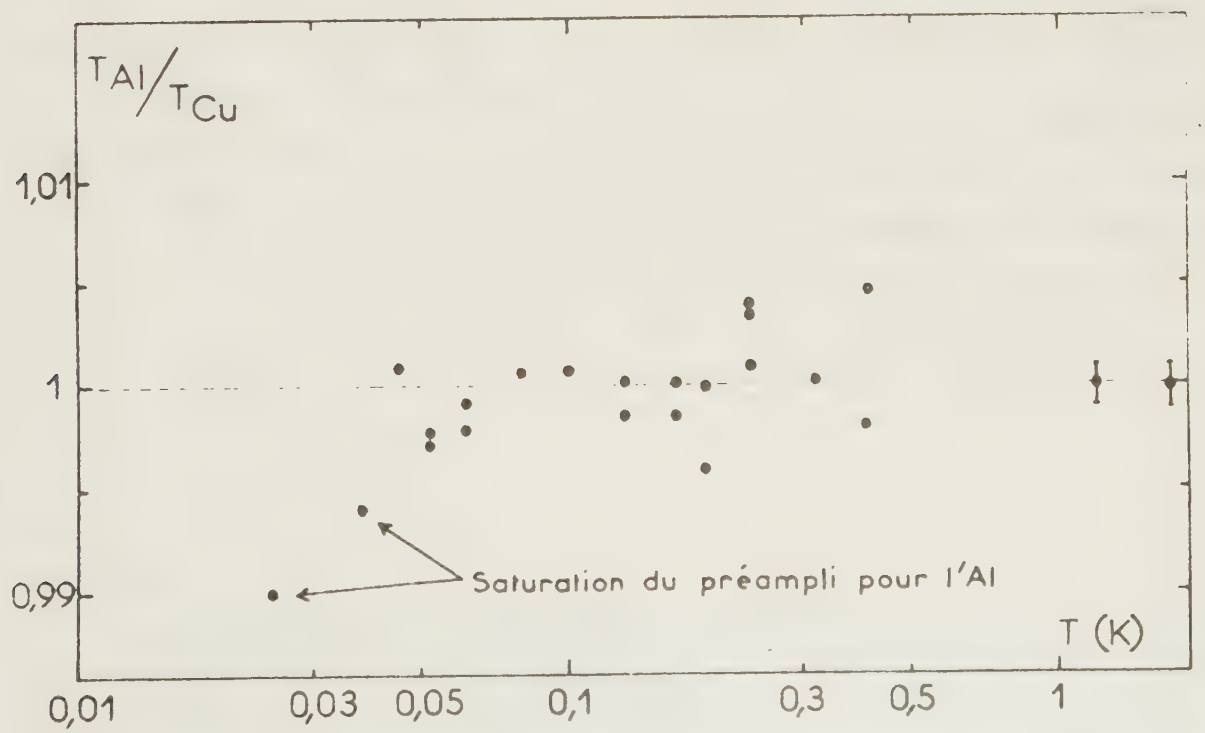


Fig.12- Comparaison, sur toute la gamme de fonctionnement du réfrigérateur, des températures déduites par RMN des échantillons Al III et Cu IV.

sont alternées d'un point de consigne à l'autre pour éviter toute erreur systématique).

Aux températures supérieures à 45 mK l'écart quadratique moyen de la quantité $T_{Al/T_{Cu}}$ est de ? 10^{-3} ce qui semble être la précision ultime de notre thermomètre*. Les écarts résiduels sont dus soit à la dérive de l'asservissement de température entre les deux mesures T_{Al} et T_{Cu}, soit plus probablement à la précision de la calibration de l'atténuateur de sortie du générateur pilote (III.2(4)).

I.9. TEMPS DE RELAXATION SPIN SPIN DES ECHANTILLONS ETUDIES.

Nous avons signalé au paragraphe I.3(2) que la tension continue de sortie du spectromètre est sensible au temps de relaxation spin spin de l'échantillon étudié. Bien que les résultats présentés au paragraphe précédent indiquent par eux même que les échantillons de cuivre et d'aluminium étudiés ne présentent aucune anomalie tant de susceptibilité que de T_2, une confirmation de l'invariance en température de T_2 nous est fournie par le rapport des tensions de sortie du voltmètre, à température donnée, pour différentes valeurs du délai τ_3 entre le début de la séquence de mesure et l'ouverture du détecteur. Les résultats relatifs à l'aluminium présentés en figure 13 résolvent le problème de l'invariance de T_2 dans toute la gamme de température (des résultats identiques ont été obtenus sur le cuivre).

Ce type de mesure à τ_3 variable permet, par l'intermédiaire des relations (A_2, 6) à (A_2,8), de remonter à la forme du signal de précession libre. Cette étude complète l'analyse photographique et amène une plus grande précision dans la mesure du T_2. Les différents résultats obtenus sur le cuivre, l'aluminium et le platine sont résumés en table 8.

./.

---

* Ce résultat est comparable à la précision δ des points de mesure par rapport au fit de la quantité T_B en fonction de T_c.

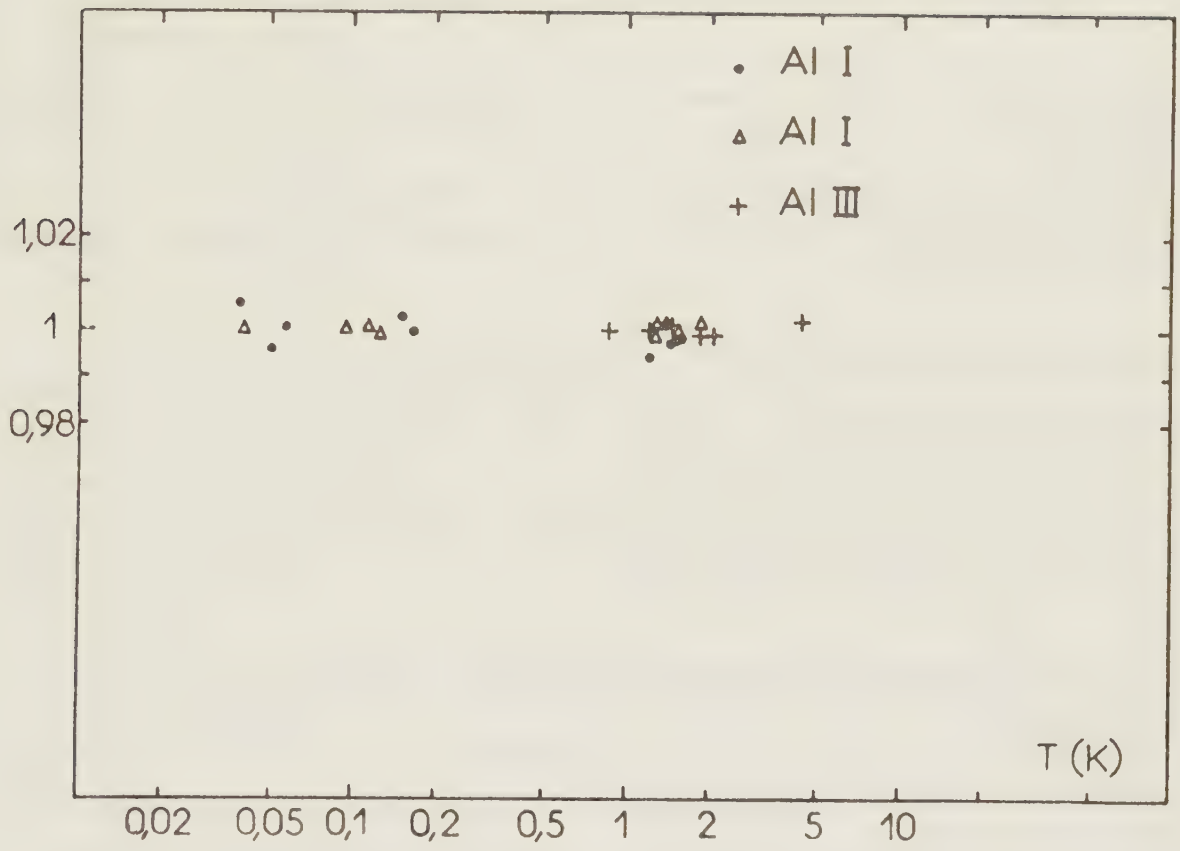


Fig.13- Evolution en température du rapport des tensions de sortie du spectromètre correspondant à deux positions de la porte de détection. Cette courbe nous montre l'invariance en température du temps de relaxation spin spin de l'aluminium.

	Cu	Al	Pt
Forme de raie	Gaussienne	Gaussienne	Gaussienne X Lorentzienne $Exp\left[-\frac{t}{T_2} - \left(\frac{t}{\theta}\right)^2\right]$
Temps de la relaxation spin-spin	77,2 µs	57 µs	θ = 1730 µs T_2 = 482 µs
Température de mesure			100 mK

Table 8.- Paramètre de la relaxation spin-spin

Le résultat obtenu pour ^{63}Cu est en très bon accord avec la valeur de $T_2 = 77 \pm 2$ µs mesurée par El Hanamy et Zamir(22). De même, la valeur de 57 µs obtenue sur Al est en très bon accord avec celle, $T_2 = 54,2$ µs, mesurée par J.J. Spokas et al (23) . Le cas du platine est encore particulier et nous reportons la discussion au paragraphe I.11.

I.10. MESURE DU TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAL T_1.

La méthode de mesure du temps de relaxation spin réseau T_1 a été esquissée en I.3(1). Le système de spins nucléaires étant à l'équilibre avec le réseau à la température T_o, une première impulsion radiofréquence d'angle β (β voisin de $\pi/2$) réduit l'aimantation nucléaire suivant l'axe d'application du champ principal à :

$$M(o) = M_o \cos\beta \qquad (57)$$

où M_o est l'aimantation nucléaire avant application de l'impulsion radiofréquence.

Puisque l'hypothèse de température de spin homogène est vérifiée (I.2(2)) pour nos échantillons, l'évolution de l'aimantation nucléaire M(t) à l'instant quelconque t s'écrit :

$$M(t) - M_o = (M(o) - M_o) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \qquad (58)$$

Une deuxième impulsion $\pi/2$ permet de mesurer M(t). Si on appelle S_o et S(t) les tensions détectées à chaque impulsion, il vient :

$$-Ln\left[1 - \frac{S(t)}{S_o}\right] = -\left[1 - \frac{S(o)}{S_o}\right] + \frac{t}{T_1} \qquad (59)$$

(On déduit T_1 par régression linéaire des quantités t_i, $-Ln\left[1 - \frac{S(t_i)}{S_o}\right]$)

En écrivant les expressions (58) et (59), nous avons négligé le facteur important pour ce type de mesure qu'est le réchauffement de la température du réseau par l'application de la première impulsion radiofréquence. Ce réchauffement est dû principalement à une dissipation d'énergie par courant de Foucault dans l'échantillon et le bobinage radiofréquence; il peut également provenir de l'évacuation de l'énergie Zeeman nucléaire accumulée lors de la nutation β .

Nous allons en 1 faire un bilan des énergies parasites dissipées lors d'une impulsion radiofréquence, en 2 nous calculerons les constantes de temps de refroidissement des grains métalliques ainsi que l'évolution de la température de l'hélium situé dans le volume intérieur à la bobine radiofréquence. Nous serons alors en position de présenter en 3 nos résultats expérimentaux ainsi que les limites de validité de cette méthode.

1. Effets parasites de chauffage et constante de temps de relaxation thermique.

a) Puissance dissipée dans la bobine radiofréquence

Dans le cas simple où l'épaisseur de peau δ est faible devant le diamètre d du fil utilisé comme bobinage radiofréquence, l'énergie W dissipée dans ce bobinage s'écrit :

$$W\ (erg) = 800 \sqrt{\rho_m\ \omega_n}\ \frac{d'}{d}\ \frac{e^2}{L^2\ \omega_n^2}\ \theta_1 \qquad (60)$$

e - tension efficace appliquée aux bornes de la self

ρ_m - résistivité en Ωcm, L en H, θ_1 en s.

n - nombre de spires du bobinage

d'- diamètre du bobinage

Les mesures de T_1 ont été principalement effectuées sur les échantillons Cu III, Al III, Pt ; les résultats des applications numériques de (60) ont été portés en table 9 (pour ces trois échantillons le bobinage radiofréquence est en cuivre et nous avons pris un rapport de résistivité de 100)

b) Puissance dissipée dans l'échantillon

L'énergie dissipée dans un échantillon composé de sphères de rayon R a été exprimée en (42). En considérant que la résistivité des échantillons Al et Cu est limitée par la taille des grains (I.3 (2)) et en prenant pour le platine la résistivité de Pt Fe (44 ppm) (table 3) (39), on obtient une évaluation grossière de l'énergie dissipée par courant de Foucault dans ces échantillons (table 9).

	Cu_{III}	Al_{III}	Pt
Energie dissipée dans le bobinage (Erg)	5,2	7,2	2,8
Energie dissipée dans l'échantillon (Erg)	$7\ 10^{-2}$	504	7,9
Energie totale (Erg)	5,3	511	10,7
Energie Zeeman nucléaire (Erg) à T_o = 25 mK	0,27	2,72	10^{-2}

Table 9.- Bilan des énergies parasites dissipées lors d'une impulsion radiofréquence.

c) Energie Zeeman nucléaire

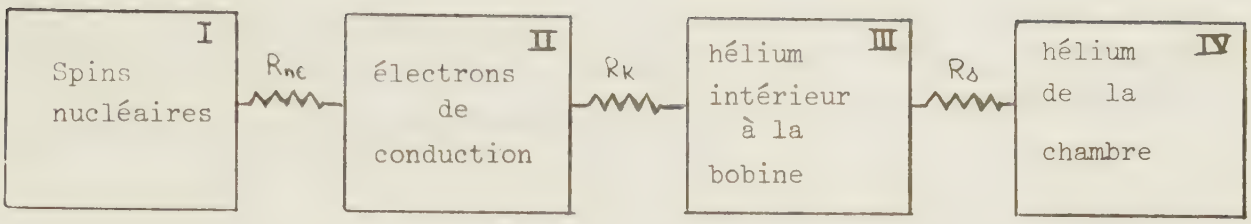
Après une impulsion $\pi/2$ l'énergie Zeeman nucléaire est nulle, elle doit par relaxation revenir à sa valeur d'équilibre :

$$E = - M_o H_o = - \lambda \frac{H_o^2}{T_o} \qquad (61)$$

L'énergie $\lambda \frac{H_o^2}{T_o}$ est reçue par le réseau et peut provoquer un échauffement de température. Les résultats de l'application numérique de (61) effectuée pour T_o = 25 mK sont portés en Table 9.

2. Temps de relaxation du système thermique

Nous avons représenté ci-dessous un diagramme par bloc des résistances et réservoirs thermiques de l'échantillon de RMN. Ce diagramme permet l'analyse de l'évolution des différentes températures du système.



R_{ne} : est la résistance noyaux–électrons définie de telle manière que $R_{ne}\, C_n = T_1$

où C_n est la capacité calorifique du système nucléaire.

R_K : est la résistance thermique de contact métal-hélium. Sa valeur absolue dépend donc de la surface de contact et sa dépendance en température est en T^{-3}.

Pour les faibles perturbations, la température du réservoir II évolue avec la constante de temps $R_K\, C_e$ (où C_e est la capacité calorifique des électrons de conduction)* . Le modèle représenté ci-dessus divise le mélange ^3He ^4He en deux réservoirs suivant qu'il est situé à l'intérieur ou à l'extérieur du bobinage radiofréquence. Le mélange intérieur est en contact thermique étroit avec les grains métalliques, le mélange extérieur ne se réchauffe que par diffusion thermique. En supposant infinie la capacité calorifique du réservoir IV, et en adoptant des conditions aux limites très simples, nous déterminerons par la suite la résistance R_s.

La multiplicité des constantes de temps impliquées dans la relaxation thermique ne nous permet pas de faire une analyse exacte du phénomène d'échauffement. Nous aurons donc recours à des approximations dont le but est de découpler les réservoirs les uns des autres. Afin de justifier ces approximations reportons nous aux données expérimentales de la Table 10. Immédiatement après une impulsion radiofréquence, la température du système électronique (Res II) augmente de ΔT II. L'énergie correspondante stockée dans le réservoir II s'évacue par la résistance R_K dans le réservoir III. En supposant R_s infinie, l'ensemble II et III se stabilise donc à une température intermédiaire supérieure de ΔT III à la température d'équilibre du système. On constate

---

* Nous avons négligé la résistance électrons-phonons. Les études expérimentales récentes ont en effet permis de mettre en évidence que cette résistance n'entre pas en ligne de compte.

d'après la table 10 que le rapport des capacités calorifiques des réservoirs III et II est supérieur à 100. On ne fera pas une grosse erreur du point de vue de la relaxation thermique du réservoir II si dans un premier temps on suppose C_{III} infinie;ceci nous permettra de calculer l'évolution de la température électronique vers la position d'équilibre (soit T_o, soit $T_o + \Delta T = T'_o$).

	Pt			Al III		
T_o	25 mK	50 mK	100 mK	25 mK	50 mK	100 mK
ΔT II (mK)	166	147	115	835	810	760
ΔT III (mK)	0,47	0,24	0,16	8,3	4,65	3,8

$$W = \Delta T_{II}\ C_e = \Delta T_{III}\ C_{III}$$

$$\left.\begin{aligned} C_e &= 1{,}37\ 10^3 T \quad [\text{Erg.cm}^{-3}\ \text{K}^{-2}] \quad \text{pour Al} \\ C_e &= 7{,}34\ 10^3 T \quad [\text{Erg.cm}^{-3}\ \text{K}^{-2}] \quad \text{pour Pt} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

C_{III} correspond à une solution $^3He\ ^4He$ à 6,3% et provient des mesures de Edwards et al (44)

Table 10.- Echauffement des réservoirs II et III à la suite d'une impulsion radiofréquence.

a) Relaxation des grains métalliques vers la température du réservoir III.

Ecrivons l'équation d'évolution de la température du réservoir II ; la quantité de chaleur perdue par unité de temps s'écrit :

$$\dot{Q} = -C_e \frac{dT}{dt} = -\frac{\beta}{2}\frac{d(T^2)}{dt} \quad \text{avec} \quad C_e = \beta T \qquad (62)$$

et celle acquise par le réservoir III s'écrit :

$$\dot{Q} = S\,\alpha\,(T^4 - T_o'^4) \qquad (63)$$

où - T'_o est la température d'équilibre du réservoir III supposée constante.

- S est la surface de contact métal-hélium exprimée en cm^2.

- α est une constante caractéristique de l'interface d'échange de chaleur; cette quantité est reliée à la résistance de Kapitza par unité de surface par:

$$R_K = \frac{1}{4\alpha T^3} \qquad (64)$$

En intégrant l'équation différentielle (62), (63) il vient :

$$T = T'_o \sqrt{\frac{1 + A \exp(-t/\tau)}{1 - A \exp(-t/\tau)}} \qquad (65)$$

où $A = \dfrac{T^2(o) - T'^2_o}{T^2(o) + T'^2_o}$, $\tau = \dfrac{\beta}{4\, T'^2_o\, S\alpha}$

et T(o) est la température à l'instant t = o du réservoir II .

En prenant suivant Bishop et al (4)

$$\alpha_{Al} = 3{,}4\ 10^4 \left[\text{erg s}^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{K}^{-4}\right] \quad ; \alpha_{Pt} = 2{,}6\ 10^4 \left[\text{erg s}^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{K}^{-4}\right]$$

$$\beta_{Al} = 7{,}45\ 10^2 \left[\text{erg gr}^{-1}\ \text{K}\right] \quad ; \beta_{Pt} = 4{,}4\ 10^2 \left[\text{erg gr}^{-1}\ \text{K}\right]$$

et en associant ces données à celles des tables 3 et 9,on obtient les valeurs de A et τ pour les trois températures considérées ici (table 11).

	Pt			Al		
T'o	25 mK	50 mK	100 mK	25 mK	50 mK	100 mK
A	0,966	0,804	0,644	0,998	0,993	0,973
τ(ms)	6,5	1,6	0,42	3,6	0,92	0,23
T'(o)(mK)	70	100	170	60	115	210
τ/T_1	$5\ 10^{-3}$	$2{,}5\ 10^{-3}$	$1{,}4\ 10^{-3}$	$5\ 10^{-5}$	$2{,}5\ 10^{-5}$	$1{,}2\ 10^{-5}$

Table 11

Le tracé de l'expression (65) amène pour l'évolution de la température à la forme approchée suivante, valable pour $t > \frac{\tau}{2}$ (*) :

(*) (66) s'obtient également par développement de (65) aux temps $t > 2\tau$.

$$T - T'_o = (T'(o) - T'_o) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad (66)$$

où T'(o), déterminé de manière graphique, est donné en table 11. Pour $t < \tau/2$, la relaxation thermique des grains est extrêmement rapide et le temps de relaxation est dans cet intervalle de temps toujours inférieur à 2 ms.

Cette approche simple de la relaxation du réservoir II vers la température T'_o du réservoir III permet déjà de conclure que l'effet de ce pic de chaleur sera négligeable en raison de la faiblesse du rapport τ/T_1 inférieur dans tous les cas à 10^{-2} pour Pt et à 10^{-4} pour Al.(voir table 11).

Il nous faut maintenant considérer la relaxation du réservoir III vers la température du réservoir IV, ceci nous permettra en particulier de vérifier si l'hypothèse d'une température T'_o constante pendant toute la relaxation de II vers III est satisfaite dans tous les cas expérimentaux.

b) Relaxation thermique du mélange ^3He ^4He contenu dans le bobinage radiofréquence.

La solution ^3He ^4He intérieure à la bobine de radiofréquence occupe un volume V donné par :

$$V = \pi a^2 \ell (1 - \eta) \qquad (67)$$

a - rayon du cercle de base de la bobine.

ℓ - longueur de la bobine.

η - coefficient de remplissage.

La chaleur accumulée dans ce volume V s'évacue vers l'extérieur par diffusion et l'équation d'évolution de la température interne s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \nabla^2 T \qquad (68)$$

où χ est le coefficient de diffusivité thermique du mélange, coefficient qui est égal au rapport de la conductibilité thermique du liquide à sa chaleur spécifique par unité de volume.

La conductibilité thermique d'une solution ^3He ^4He suit à très basse température (45) une loi en T^{-1} caractéristique des liquides de Fermi ; à plus haute température la contribution des phonons conduit à une loi en T^3. La valeur absolue de cette quantité dépend cependant du libre parcours moyen des phonons qui est limité soit par la distance moyenne entre atomes d'He^3 (donc fonction de la concentration) soit par des effets de bords (donc fonction du dia-

mètre du capillaire contenant la solution). On peut admettre que dans notre dispositif experimental, le mélange ^3He ^4He circule à l'intérieur de la bobine dans des capillaires de diamètre approximatif de 5 microns. Le libre parcours moyen des phonons est alors limité par des effets de bords et la conductibilité thermique du liquide est sensiblement constante entre 25 et 100 mK et vaut 700 erg $K^{-1}S^{-1}cm^{-1}$ (cette valeur approximative correspond au passage par un minimum entre la dépendance en T^{-1} et la dépendance en T^3).

La chaleur spécifique par cm^3 C_H de la solution ^3He ^4He est due à l'hélium 3 dont le comportement est celui d'un quasi gaz (46). Il vient dans ces conditions et pour une solution à 6,3% :

$$C_H = 2{,}8\ 10^4\ T\ (erg\ cm^{-3}\ K^{-1}) \quad pour \quad T < 50\ mK$$

$$C_H = 2{,}8\ 10^5\ (erg\ cm^{-3}\ K^{-1}) \quad pour \quad T > 300\ mK$$

Le coefficient de diffusivité thermique vaut ainsi :

$$\chi = 1{,}5\ \ 10^{-2}\ \ (cm^2\ s^{-1}) \quad à \quad 25\ mK$$

$$\chi = 5{,}3\ \ 10^{-3}\ \ (cm^2\ s^{-1}) \quad à \quad 50\ mK$$

$$\chi = 3{,}5\ \ 10^{-3}\ \ (cm^2\ s^{-1}) \quad à \quad 100\ mK$$

Il est hors de question ici de résoudre l'équation (68) dans nos conditions expérimentales; trop de facteurs géométriques et thermiques sont assez mal connus - spires jointives ou non, présence de vernis entre les spires etc- aussi nous contenterons-nous d'un calcul d'ordre de grandeur en adoptant des conditions aux limites du problème très simplifiées :

1) la température initiale du système est homogène dans tout le volume intérieur à la bobine,

2) la température extérieure de cette bobine est constante au cours du temps et égale à sa valeur à l'équilibre T_o.

Je me bornerai enfin à deux cas simples :

a) la chaleur ne s'évacue de la bobine que de manière axiale,

b) la chaleur ne s'évacue de la bobine que de manière radiale.

Dans le premier cas la solution de l'équation (68) est (47) :

$$T(x,t) - T_o = \frac{4}{\pi}(T'_o - T_o)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n+1}\ \exp\left(\frac{-\chi(2n+1)^2\pi^2 t}{\ell^2}\right)\cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{\ell}\right) \qquad (69)$$

où l'origine des axes est prise au centre de la bobine. La température moyenne sur le volume s'écrit :

$$T(t) - T_o = \frac{8}{\pi^2}(T'_o - T_o) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{\chi(2n+1)^2 \pi^2 t}{\ell^2}\right) \qquad (70)$$

La quantité intéressante est évidemment la température moyenne T(t) et un tracé graphique de (70) montre que l'on peut majorer cette expression par :

$$T(t) - T_o = (T'_o - T_o) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad (71)$$

avec $\tau = 0{,}1\, \ell^2/\chi$

Dans le second cas, la solution de l'équation (68) s'écrit (47):

$$T(r,t) - T_o = \frac{2}{a}(T'_o - T_o) \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\chi \alpha_n^2 t) \frac{J_o(r\alpha_n)}{\alpha_n J_1(a\alpha_n)} \qquad (72)$$

où J_o, J_1 sont des fonctions de Bessel de première espèce et les α_n sont tels que $J_o(a\alpha_n) = o$.

La température moyenne du cylindre s'écrit alors :

$$T(t) - T_o = 4(T'_o - T_o) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(a\alpha_n)^2} \exp\left(-\frac{\chi(a\alpha_n)^2 t}{a^2}\right) \qquad (73)$$

Le tracé graphique de (73) montre que l'on peut encore majorer cette expression par*:

$$T(t) - T_o = (T'_o - T_o) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad (74)$$

avec $\tau = \dfrac{0{,}17\, a^2}{\chi}$

Les valeurs numériques de la constante de temps τ ont été portées en table 12.

./.

(*) L'évolution de T(t) est, pour les expressions (70) et (73), purement exponentielle pour $t > \tau/3$; c'est un comportement que l'on retrouvera au chapitre 2 pour la relaxation nucléaire du réseau en présence d'impuretés libres.

	Pt				Al III		
T_o	25 mK	50 mK	100 mK		25 mK	50 mK	100 mK
τ diffusion radiale (s)	1,5	4,1	6,2		2,3	6,5	10
τ diffusion axiale (s)	3,8	10,6	16,2		39	108	166

Table 12.- Constantes de temps de relaxation du réservoir III suivant que l'évolution de chaleur se fait de manière radiale ou axiale

En conclusion, il apparaît que la relaxation du système électronique s'effectue en deux temps : un premier d'environ 10 ms où celui-ci se met en équilibre avec l'hélium interne au bobinage radiofréquence, un second d'environ 100 secondes où l'ensemble des réservoirs II et III relaxe vers la température d'équilibre de la chambre d'expérience (ou de mélange).

3. Relaxation nucléaire et influence des échauffements.

Avant d'en venir aux résultats expérimentaux eux mêmes, essayons de définir par un calcul simple l'influence de l'échauffement du système électronique sur la forme du retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire. Nous nous sommes ramenés dans tous les cas à une relaxation thermique exponentielle (66), (71), (74) et le fait que l'énergie accumulée par le système nucléaire soit très faible devant les autres échauffements parasites permet de découpler la relaxation thermique du réseau de celle des spins. Dans ces conditions, nous pouvons écrire :

$$\frac{dM}{dt} = - \frac{M - M_{T_{el}}}{T_1(T_{el})} \qquad (75)$$

avec $T_{el} - T_o = (T(o) - T_o) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ (76)

En posant $x = 1/T$, T température de spin du système nucléaire, il vient :

$$\frac{dx}{du} - \frac{x\tau}{(T_1T)u}\left[\frac{1}{x_o} + \frac{u}{x_1}\right] = - \frac{\tau}{(T_1T)u} \qquad (77)$$

avec $u = \exp - \frac{t}{\tau}$, $x_o = \frac{1}{T_o}$, $x_1 = \frac{1}{T(o) - T_o}$

Nous avons intégré numériquement cette équation différentielle du premier ordre et nous l'avons appliquée aux différentes conditions expérimentales définies en tables 11 et 12.

Nous tirons de ces calculs les informations suivantes :

1) - en aucun cas le système nucléaire n'est sensible au pic de température précédent l'équilibre du réservoir II avec le réservoir III - ceci en raison de la faiblesse du rapport $\frac{\tau}{T_1}$, il y a tout au plus un décalage de l'ensemble de la courbe : $-\mathrm{Ln}(1 - \frac{M(t)}{M_o}) = f(t)$ mais ceci n'a aucune influence sur la détermination expérimentale de T_1.

2) - en ce qui concerne la relaxation de l'ensemble des réservoirs II et III vers la température d'équilibre du réservoir IV, on peut noter les deux points suivants :

a) L'effet du chauffage a dans tous les cas tendance à augmenter la valeur expérimentale de T_1, donc de T_1T.

b) Les courbes expérimentales sont toujours très proches d'une droite pour t inférieur à T_1, il faudra donc soupçonner à priori la présence d'effets de chauffage.

3) - Afin de donner une idée quantitative des effets du chauffage dans Al III et Pt, on peut prendre l'écart relatif par rapport à l'unité de la quantité $-\mathrm{Ln}\,(1 - \frac{M(T_1)}{M_o})$ ce qui donne directement l'erreur relative maximale sur T_1 (pour $0 < t < T_1$). Les résultats de cette opération sont portés en table 13.

On attend donc une erreur maximale à 25 mK d'environ 1% pour le platine et environ 6,5% pour l'aluminium. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Walstedt et al (48) à partir d'une analyse des effets de chauffage différente de la présentation ci-dessus.

./.

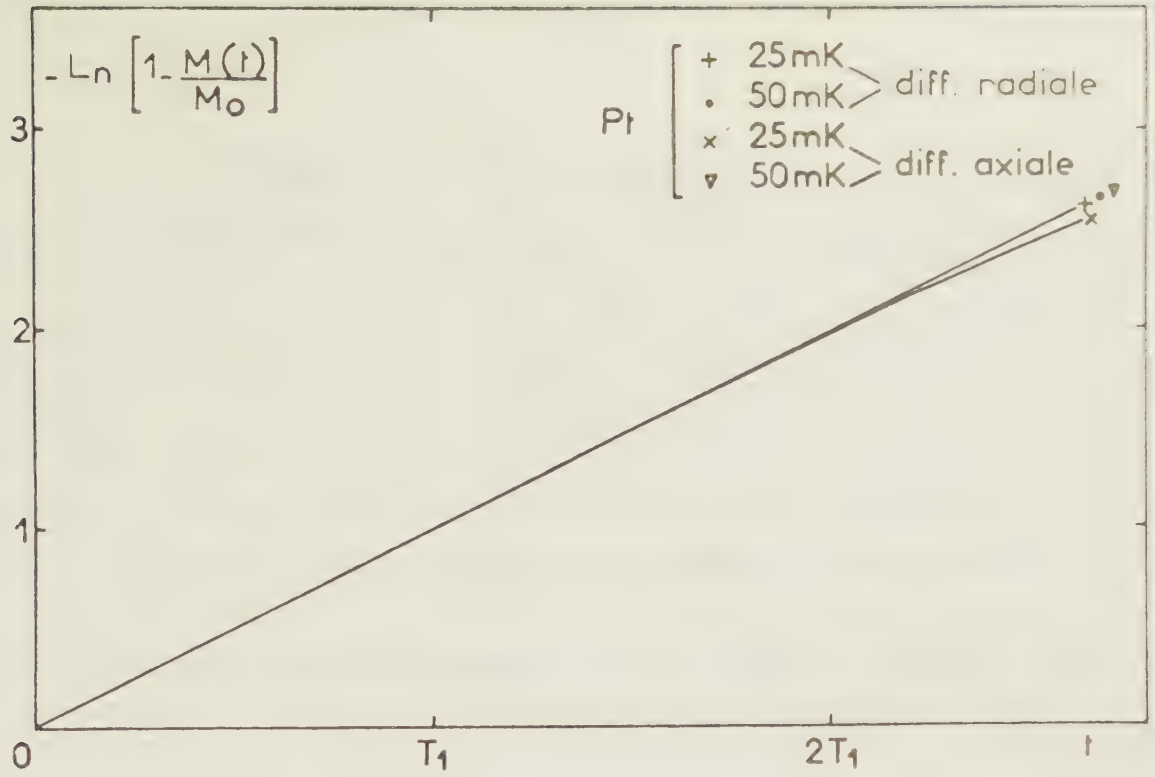


Fig.14- Effet du chauffage par courant de Foucault du système électronique sur la forme de recroissance de l'aimantation nucléaire du platine.

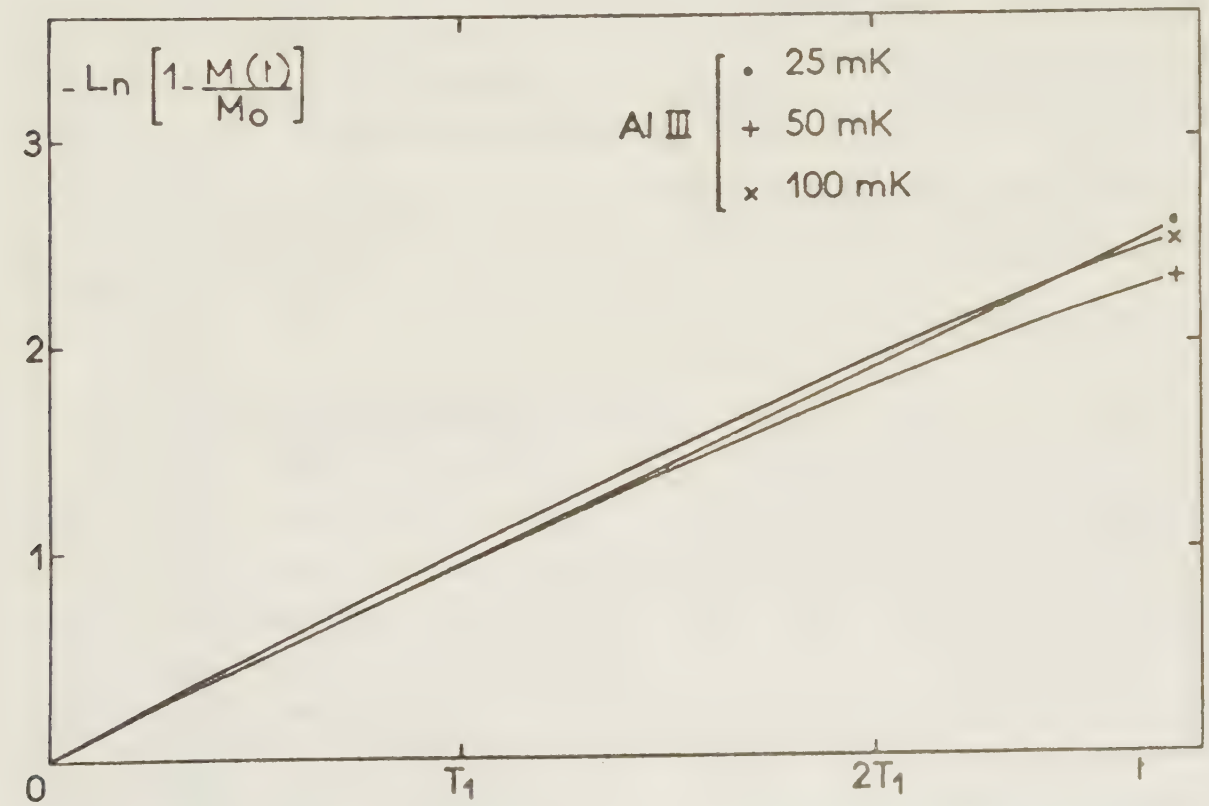


Fig.15- Effet du chauffage par courant de Foucault du système électronique sur la forme de recroissance de l'aimantation nucléaire de l'aluminium (diffusion axiale).

Diffusion	radiale			axiale				radiale			axiale		
To (mK)	25	50	100	25	50	100		25	50	100	25	50	100
T/T_1	1,25	6,8	20,7	3,2	17,7	54		0,03	0,18	0,55	0,53	2,9	9,1
$100\left(\frac{\Delta T_1}{T_1}\right)$	0,8	0,3	0,2	1,1	0,33	0,08		*	*	*	6,5	5,5	1,8

*) Il n'y a dans ce cas qu'un décalage de la droite $-\mathrm{Ln}\left[1 - \frac{M(t)}{M_o}\right]$

Table 13.- Influence des effets de chauffage sur la valeur de T_1 déterminé par la méthode $\pi/2 - \pi/2$.

4. Présentation des résultats des mesures de T_1.

Les résultats des mesures du temps de relaxation T_1 sont donnés dans la table 14. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs citées dans la littérature.. La valeur de $(T_1T)_{Cu}$ correspond à la relaxation de l'isotope Cu_{63} ceci malgré la présence dans le signal de 7% de Cu_{65} (la vérification de ce point a été effectuée de manière numérique).

	Notre valeur	Autres résultats
Al	1,83 ± 0,02	1,80 ± 0,04 (27) 1,85 ± 0,05 (23) 2,2 ± 0,15 (50)
Cu^{63}	1,26 ± 0,01	1,28 ± 0,03 (51) 1,26 ± 0,01 (52) 1,23 ± 0,01 (22) 1,28 ± 0,02 (21) 1,26 (49) 1,28 ± 0,07 (50)
Pt	30,2 ± 0,1	30 (53) 29,6 (54) 31,1 ± 1,1 (55) 35 ± 1 (56)

Table 14.- Comparaison de nos quantités T_1T avec les résultats d'autres auteurs.

Nos mesures de T_1 sur le cuivre et le platine ne sont affectées d'aucun effet de chauffage évident. Pour s'en convaincre il suffit, pour le cuivre, de se reporter aux données numériques des tables 3 et 9 (on s'attend à un effet 100 fois plus petit que sur Al) et pour le platine de remarquer que la déviation maximale de 1% ne ressort pas de l'écart quadratique moyen d'une mesure de T_1. En ce qui concerne l'aluminium, nous observons un accroissement de 9% de la quantité T_1T entre 1 K et 50 mK. Cette déviation est plus importante que l'estimation de la table 13; elle permet cependant de conclure que l'évacuation de la chaleur accumulée dans la bobine radiofréquence s'effectue de manière axiale. Le blocage de la diffusion radiale vient de la présence d'une forte résistance thermique au niveau du bobinage radiofréquence. Cette self est en effet constituée de spires jointives isolées et tenues mécaniquement par du vernis; la résistance de Kapitza hélium-bobinage-hélium ajoutée à la très faible conductibilité thermique des vernis a pour effet de bloquer la diffusion thermique axiale.

En conclusion, la mesure des temps de relaxation spin réseau n'est pas chose aisée aux très basses températures. Les effets thermiques sont souvent très importants (53) et sauf précautions très spéciales (54) la mesure de la température par application de la relation T_1T = constante est dangereuse. La quantité qui détermine l'importance de l'effet thermique sur la mesure du T_1, à quantité de chaleur donnée, est le rapport τ/T_1 (fig. 16), on aura donc en pratique toujours intérêt à favoriser la diffusion axiale et radiale de la chaleur en montant le bobinage radiofréquence sur un bobinage suffisamment perméable au mélange ^3He-^4He (57) .

I.11. L'ANOMALIE DE COMPORTEMENT DU PLATINE.

Nous avons en I.7 (fig. 6c) et I.8 (fig. 11) constaté pour le platine une anomalie de comportement de la quantité $k = \frac{TS}{E}$ quantité rigoureusement constante pour Al et Cu. On peut à priori invoquer, pour expliquer ce phénomène, une erreur de thermométrie tout particulièrement dans la gamme 200 mK - 1,2 K où celle-ci est assurée par des résistances 220 Ω Speer. Cette hypothèse est difficilement soutenable car nous n'avons par ailleurs constaté aucune anomalie dans le comportement du produit T_1T qui est défini avec un rapport écart quadratique moyen sur valeur moyenne de 1%. Un procédé sûr pour déceler d'éventuelles erreurs de thermométrie consiste à porter en fonction de la température le rapport $\frac{S}{ET_1} = r$ qui, dans un métal pur, est indépendant de T (fig. 17).

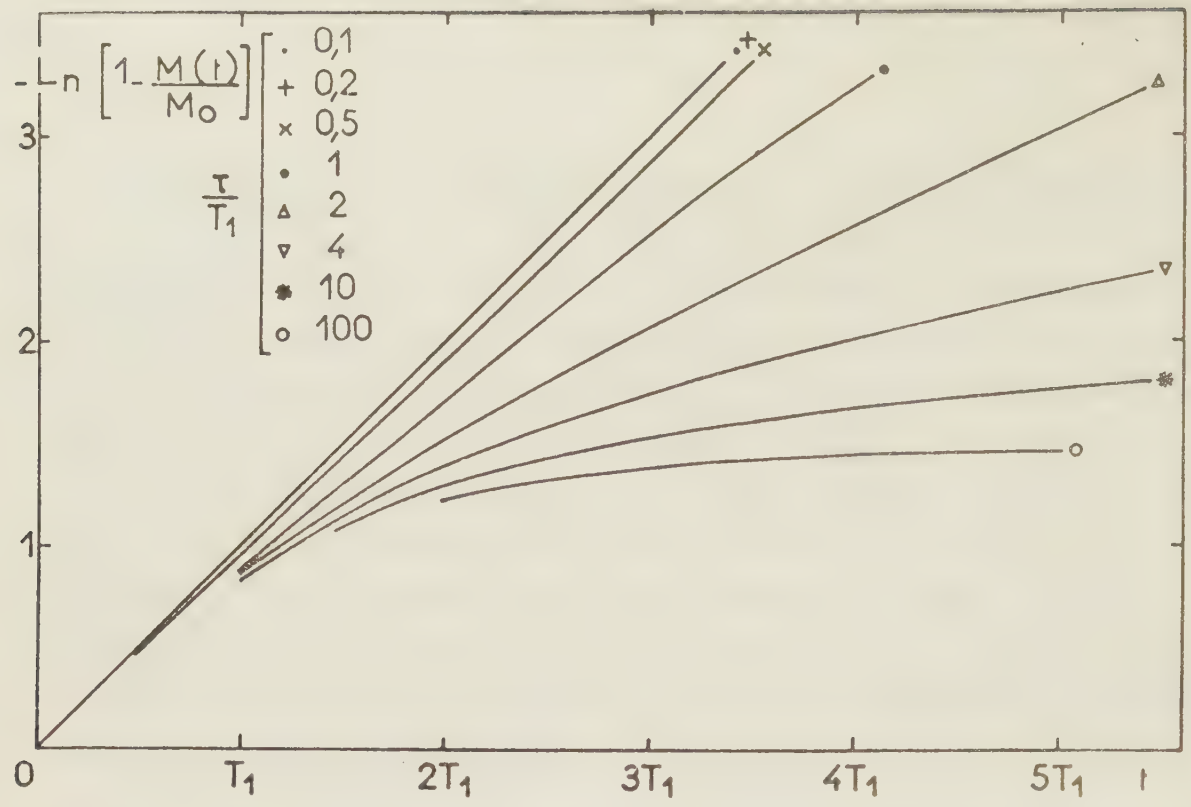


Fig.16- Influence du temps de relaxation thermique du système électronique sur la forme de recroissance de l'aimantation nucléaire. Ces calculs sont effectués en prenant $(T(0) - T_0)/T_0 = 0,32$.

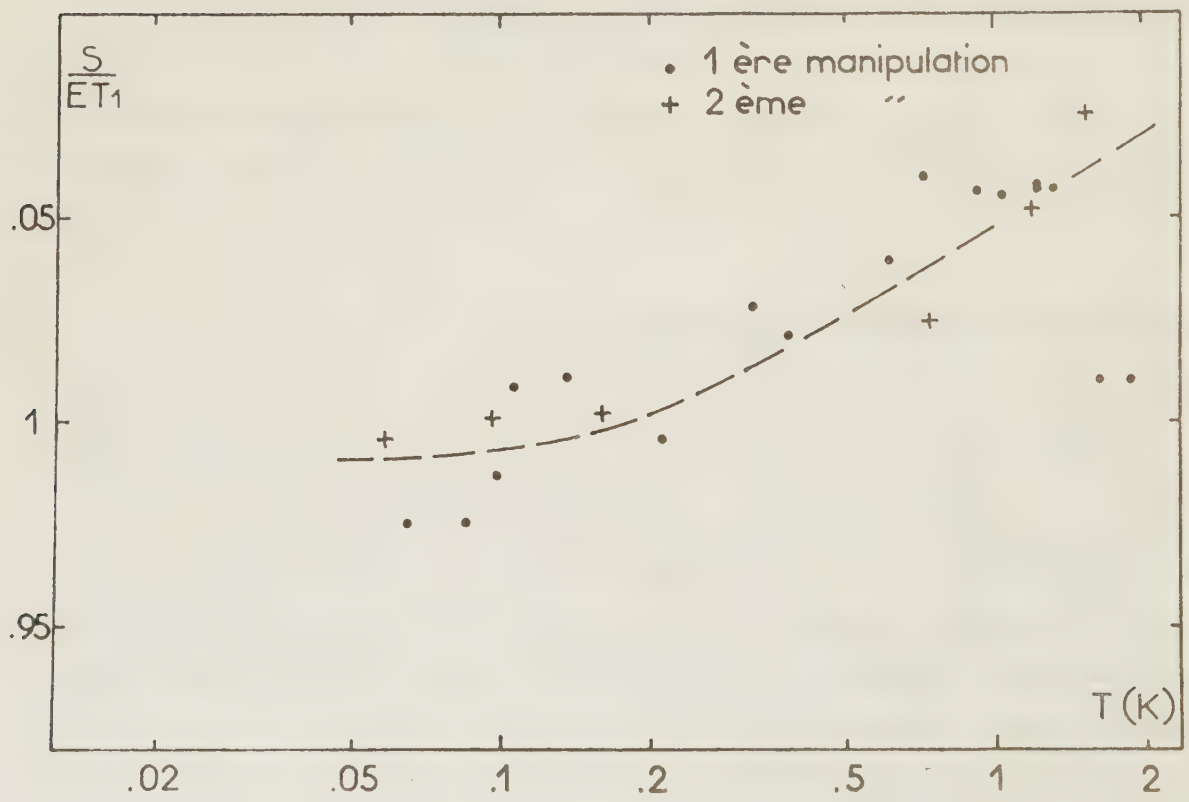


Fig.17- Anomalie de comportement du platine. La quantité S/ET_1 est insensible aux erreurs éventuelles de thermométrie.

La forme de la courbe r = f(T) nous fait penser à un accroissement de la largeur de raie du platine fonction de la polarisation des impuretés de transition présentes au sein de notre échantillon (table 3). Les données expérimentales manquent pour tenter une analyse quantitative de l'effet de ces impuretés, néanmoins on s'attend à une saturation de celles ci pour $\frac{H_o}{T} \gtrsim 10$ kG T^{-1} soit $T \lesssim 150$ mK . Pour appuyer cette hypothèse on peut se reporter par exemple au travail de Graham et al (58) sur PtFe . D'autres études de résonance magnétique nucléaire principalement axées sur l'étude du déplacement de Knight des premiers et seconds voisins des impuretés ont été menées sur PtCr et PtMo (59) ; le fait que l'on puisse distinguer dans ces derniers cas des raies satellites du platine montre que la polarisation, par les impuretés, des électrons de conduction du métal hôte est importante, on s'attend donc à une modification également importante de la forme du signal de précession libre.

Du point de vue instrumental, la sensibilité à la variation de la forme du signal de précession libre vient principalement d'un temps mort électronique θ_2 de 100 µs. Si on oublie en première approximation la contribution gaussienne au signal de précession libre du platine, un calcul simple montre que le temps de relaxation passe de T_2 = 482 µs pour $T < 150$ mK à environ T_2 = 650 µs à T = 1,5 K. A cette dernière température la largeur de raie est affectée d'une part pour une polarisation des impuretés par un $\frac{H}{T}$ de 1,5 kG K^{-1} d'autre part par le temps de relaxation spin-réseau dont l'effet commence à se faire sentir (I.3(2)).

La présence dans notre échantillon d'impuretés de transition ne semble pas influencer dans nos conditions expérimentales le temps de relaxation spin-réseau du platine, ce qui a également été constaté par Graham et al sur PtFe 150 ppm à T = 4,2 K. La variation, par effet d'impuretés, de la largeur de raie n'est donc, dans ce cas particulier, pas incompatible avec la vérification dans la gamme 25 mK - 2 K de la relation (T_1T) = constante.

Cette anomalie que nous attribuons à des effets magnétiques est de nature différente d'un autre type de difficultés rencontrées avec le platine. Comme nous l'avons constaté sur des fils de haute pureté et comme l'ont constaté d'autres auteurs (60) le platine peut donner des signaux extrêmement faibles et courts ($\simeq$ 100 µs), comportement que l'on peut rapprocher de celui mentionné par C. Berthier et al (61) et attribué à des effets de contrainte.

I.12. CONCLUSION :

Nous avons présenté dans ce chapitre la partie métrologie de notre travail. Celle-ci s'appuie, en l'établissant expérimentalement, sur la validité dans notre gamme de température des lois de Curie et de Korringa. Dans un premier temps, nous avons effectué un examen aussi complet que possible des causes de déviations tant physiques qu'expérimentales, examen volontairement restraint aux métaux purs.

Les résultats "hautes températures" (I,2-2k) ont permis de vérifier la qualité même de nos échantillons et de nos thermomètres secondaires de calibration. Nos résultats "basses températures" ont permis, en particulier par une comparaison directe cuivre aluminium, d'affirmer la validité de la méthode de mesure par RMN pulsée et d'améliorer d'un facteur cinq environ la précision de la thermométrie sur une plage aussi étendue allant de 25 mK à 2 K.

Ces mesures ont également des aspects secondaires intéressants : calibration d'un thermomètre à pression osmotique d'une solution saturée d'^3He ^4He à des pressions hydrostatiques de 0 et 1010 mB, mesure et vérification de la stabilité en température des largeurs de raie du cuivre et de l'aluminium et enfin, mesure sur une large plage à très basse température des temps de relaxation du cuivre, de l'aluminium et du platine.

Nos estimations des influences des effets thermiques sur la mesure du temps de relaxation spin-réseau sont également utiles en vue d'une extension de la thermométrie par RMN pulsée dans le domaine très étudié actuellement des milli-degrés Kelvin (ceci est important pour la thermométrie par mesure du temps de relaxation T_1).

Les effets parasites observés sur le platine rappellent, si besoin est, l'importance de la pureté de l'échantillon utilisé. Une étude complète de thermométrie par RMN sur des métaux devrait donc, à priori, comprendre l'effet des impuretés sur les deux lois en 1/T. On pourrait ainsi déterminer quel taux d'impureté tolérer en fonction de la nature de la matrice, de celle des impuretés, de la gamme de température et de la précision demandée. Un tel programme d'étude est monumental, aussi avons nous envisagé comme prolongement dans ce sens de nos mesures, l'étude exclusive des solutions très diluées de manganèse dans le cuivre. Cet alliage, considéré comme représentatif d'un cas simple, a été étudié de façon très complète dans la zone des degrés Kelvin. On s'attend

cependant en diminuant la température à voir apparaître des interactions entre impuretés dont les effets sur la résonance magnétique nucléaire de la matrice sont totalement inconnus. Cette étude constitue la seconde partie de notre travail expérimental et sera abordée au prochain chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I

1. "Les principes du magnétisme nucléaire." A. Abragam, Chap.III, Ed. P.U.F. (Paris).

2. "Principles of nuclear resonance". C.P. Slichter, Ap E, Ed. Harper and Row.

3. Kurti, Robinson, Simon, Sphor - Nature, 178, 450 (1956)
Froidevaux, Keyston - Proc. LT 7, (1960), 93, Ed. : G.M. Graham, H.C. Hollis Hallet.

4. Bishop, Hirschkoff, Wheatley - J. Low Temp .Phys. 5, (1971), 607.
Hirschkoff, Symko, Vant Hull, Wheatley - J. Low Temp.Phys., 2, (1970), 653.

5. Hudson, Marshak, Soulen, Utton - J. Low Temp.Phys., 20, (1975), 1.

6. Bloembergen, Purcell, Pound - Phys. Rev., 73, (1948), 679.

7. A. Abragam , W. Proctor - Phys. Rev., 109, (1958), 1441.

8. "Principles of nuclear resonance". - C.P. Slichter, Chap. 5, Ed. : Harper and Row.

9. Bloch, Wangness - Phys.Rev.,89,(1953), 728 - Bloch - Phys.Rev.,102,(1956),104.

10. "Magnetic Resonance in Metals" - J. Winter, Chap. 4, Ed. : Oxford Press.

11. T. Moriya - J. Phys.Soc. Jap., 18, (1963), 516.

12. Cohen, Reif - Solid State Physics, 5, Ed. : Seitz et Turnbull
T.J. Rowland - NMR in Metals - Prog. in material Science, 9, 1,
L.E. Drain - " " - Metallurgical Review, 119, 195,

13. T.J. Rowland - Acta Metal. 3, (1955), 74.

14. Mitchell - J. Chem. Phys., 26, (1957), 1714.

15. O. Avenel, M. Bernier, D. Bloyet, P. Piéjus, E. Varoquaux, C. Vibet - Proc. LT 14, 4,(1975), 64, Ed. : M. Krusius, M. Vuorio (North Holland).

16. O. Avenel, M. Bernier, D. Bloyet, P. Piéjus, E. Varoquaux, C. Vibet - C.P.E.M., juin 1976, Boulder (à paraître).

17. O. Avenel, P. Piéjus, E. Varoquaux - IEEE Trans. IM-19, (1970), 408.

18. D. Bloyet, A. Ghozlan, P. Piéjus, E. Varoquaux- Proc. LT 13, 4,(1972), 503, Ed. : K.D. Timmerhaus, W.J. O'Sullivan, E.F. Hammel.

19. A.C. Chapman, P. Rhodes, E.F.W. Seymour - Proc.Phys.Soc., B. 70,(1957), 345.

20. H.M. Rosenberg - Low Temperature, Chap. 4, Solid State Physics, Ed. : Oxford Press.

21. P. Bernier, H. Alloul - J. Phys. F, Metal, 3, (1973), 869.

22. U. El. Hanamy , D. Zamir - Phys. Rev. 183, (1968), 809.

23. J.J. Spokas, C.P. Slichter - Phys. Rev., 113, (1959), 1462.

24. R.E. Walstedt - Phys. Rev. 138, (1965), 1096.

25. A. Narath - C.R.C. Crit. Rev. in Solid State Science, 3,(1972), 1.
A. Narath - Magnetism, 5, Rado Suhl, Ed. : Academic Press (1973).

26. H. Alloul, J. Darville, P. Bernier - J. Phys.F, Metal, 4, (1974), 2050.

27. H. Alloul, P. Bernier - J. Phys.F, Metal, 4, (1974), 870.

28. Nous remercions P. Manuel et J.J. Veyssié de nous avoir donné une jauge C.G.E. étalonnée.

29. Boite de résistances types 2307, 2309 ; précision $\pm 3\ 10^{-4}$; coefficient de température $2\ 10^{-5}/°C$ - 69, rue de Monceau, Paris 8ème.

Boite de résistances, type RD 6B (0,1 Ω - 110 kΩ), A.O.I.P.,117, rue de Bercy Paris.

30. D. Bloyet, P. Piéjus, E. Varoquaux - à paraître.

31. Voir également : H.H. Sample , L.J. Neuringer, L.G. Rulin - Rev. Scient. Inst., 45,(1974), 64.

Temperature, 3, part. 1, Reinhold Publishing Corporation.

32. Time Shared basic program library Handbook (Pol. Fit. 36023 A) Hewlett-Packard, Quartier de Courtaboeuf, Orsay (91).

33. J.R. Clément, E.H. Quinnel - Rev.Scient.Instr., 23, (1952), 213.

34. Thèse Aline Ghozlan - Orsay (1976).

35. H. London, D. Phillips, G.P. Thomas - Proc. LT 11,(1968), 649, Ed. : J.F. Allen D.M. Finlayson, D.M. Mc Call.

36. Thèse Daniel Le Fur - Orsay (1976).

37. A. Ghozlan, P. Piéjus, E. Varoquaux - C.R.Ac.Sc.B 269,(1969), 344.
D. Bloyet, A. Ghozlan, P. Piéjus, M. Sudraud, E.J.A. Varoquaux et D. Le Fur - Communication à ICEC 4, Eindhoven, (1972) (diffusion restreinte).

38. Mehring, Kotzur, Kanert - Phys. Stat.Sol., 53, (1972), K.25.
Kotzur, Kanert, Mehring - Proc. 17th Ampère Congress,(1973), 322, Ed. : V. Hovi.

39. Loram, White, Grassie - Phys. Rev., B 5, (1972), 3059.

40. E. Varoquaux - Rapport D.R.M.E.

41. "Noise in electrical circuits" - F.N.H. Robinson, (1962), Ed. : Oxford Press.

42. A.C. Ghozlan, E. Varoquaux - C.R.Ac.Sc., B 280,(1975), 289.

43. E. Varoquaux, C.R.Ac.Sc., B 265,(1967), 1372.

44. D.O. Edwards, D.F. Brewer, P. Seligman, M. Skertic, M. Yaqub - Phys. Rev. Lett., 17, (1966), 367.

45. W.R. Abel, J.C. Wheatley - Phys. Rev. Lett., 21,(1968), 1231.
W.R. Abel, R.T. Johnson, J.C. Wheatley, W. Zimmermann - Phys.Rev.Lett., 18, (1967), 737.

46. D.O. Edwards, D.F. Brewer, P. Seligman, M. Skertic, M. Yaqub - Phys. Rev. Lett. 15, (1965), 773.

47. H.S. Carlaw, J.C. Jaeger - "Conduction of heat in solids, Chap.3, Ed.:Oxford Press

48. R.E. Walstedt, E.L. Hahn, C. Froidevaux, E. Geissler - Roc. Roy.Soc., A 284, (1965), 499.

49. O.J. Lumpkin - Phys. Rev., 164, (1967), 324.

50. G. Gladstone - J. Appl.Phys., 41, (1970), 1150.

51. B. Carcenac de Torné - C.R.Ac.Sc., 250,(1960), 412.

52. M. Hanabusa, T. Kushida - Phys. Rev., B 6,(1972), 3751.

53. R.E. Walstedt, M.W. Dowley, E.L. Hahn, C. Froideveaux - Phys. Rev. Lett. 8, (1962), 406.

54. M. Aalto, H. Collan, R. Gylling, K. Norès - Rev. Scient.Instr. 44, (1973),1075.

55. J. Butterworth - Phys. Rev. Lett., 8, (1962), 423.

56. L.E. Drain - J. Phys.Chem.Solids, 24, (1963), 379.

57. Ce principe a été appliqué par Eric Varoquaux pour la thermométrie par platine entre 1 et 10 mK.

58. L.D. Graham, D.S. Schreiber - J. Appl.Phys., 39, (1968), 963.

59. I.D. Weissman, W.D. Knight - Phys. Rev., 169, (1968), 373.
N. Inoue, H. Nagasawa - J. Phys. Soc. Jap. 31, (1971), 477.

60. Y.D. Anufriev, V.P. Peshkov - Proc. LT 12, (1971), 835, Ed. : E. Kanda, Academic Press of Japan.

61. C. Berthier, V. Jaccarino, M. Minier - S.S.C., 17, (1975), 147.

Chapitre II

LE CuMn EN REGIME DE VERRE DE SPINS

II.1. INTRODUCTION

La présence, en concentration même très faible, d'impuretés de transition (ou de terres rares) dans un métal noble modifie de façon notable les caractéristiques statiques du métal hôte : susceptibilité, chaleur spécifique, résistivité etc... L'impureté garde ou non un comportement magnétique suivant la matrice dans laquelle elle est plongée ; par exemple, à température ambiante Mn est magnétique dans Cu et non magnétique dans Al. Les travaux de J. Friedel d'abord (1) et d'autres chercheurs ensuite (2) ont permis de déterminer la condition d'apparition du magnétisme des alliages dilués. Elle résulte de l'importance relative de l'interaction mutuelle des électrons d par rapport à leur couplage avec les électrons de conduction s de la matrice. Pour un couplage faible avec ces électrons de conduction, l'impureté garde un caractère magnétique. On lui attribue un nombre de spin S dont la valeur déterminée expérimentalement diffère légèrement de la valeur du spin de l'ion libre. L'interaction impureté-électrons de conduction s'exprime alors sous la forme :

$$\mathcal{H} = - J \vec{S}.\vec{s} \qquad (1)$$

où J est une intégrale d'échange. La valeur de J est négative dans le cas d'impuretés de transition dans un métal normal (J est positive dans le cas d'impuretés de terres rares).

Le traitement en perturbation de l'Hamiltonien (1) a permis à Kondo (3) de mettre en évidence un terme qui diverge logarithmiquement dans l'expression en T de la partie de la résistivité de l'alliage due aux impuretés, expliquant ainsi l'anomalie qui apparaît au voisinage d'une température T_K. Cette température est reliée à l'intégrale d'échange par :

$$T_K = \frac{E_F}{k_B} \exp\left(- \frac{2}{J\rho(E_F)}\right) \qquad (2)$$

où 2I+I exprime la dégénérescence orbitale et $\rho(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi par direction de spin et par atome. De la même façon A.J. Heeger (4) a établi que la susceptibilité magnétique de l'alliage doit obéir à une loi de Curie Weiss de la forme :

$$\chi = \frac{1}{(T + 4{,}5\ T_K)} \qquad (3)$$

D'autres anomalies, de chaleur spécifique et de pouvoir thermoélectrique notamment, accompagnent le passage progressif de l'alliage à l'état Kondo.

Le cas particulier du CuMn auquel je m'intéresse ici fait partie des alliages magnétiques à couplage faible (T_K = 2 mk). On peut donc, dans la gamme de température 25 mK - 2K, analyser le comportement de ce système à partir d'un traitement perturbatif de l'Hamiltonien (1). Il en découle une polarisation n(r) des électrons de la matrice à une distance r de l'impureté qui s'exprime sous la forme (5) :

$$n(r) = \frac{1}{4\pi} J \rho(E_F) \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \langle Sz \rangle \qquad (4)$$

La polarisation électronique (4) a deux effets. Elle induit sur les noyaux de la matrice un champ hyperfin $H_h(r)$ à une distance r de l'impureté :

$$H_h(r) = \frac{\pi E_F}{2\mu_B} K J \rho(E_F) \langle Sz \rangle \frac{\cos(2k_F r)}{(k_F r)^3} \qquad (5)$$

où K est la constante de déplacement de Knight de la matrice. Elle donne également lieu à une interaction E_{12} entre deux impuretés de spin S_1 et S_2 distantes de r_{12} qui a pour forme (pour une impureté) :

$$E_{12} = \frac{\pi}{2} E_F (J\rho)^2 \frac{\cos(2k_F r_{12})}{(k_F r_{12})^3} \vec{S_1} \cdot \vec{S_2} \qquad (6)$$

La résonance magnétique des noyaux de la matrice permet d'acquérir des informations précieuses relatives au couplage du spin de l'impureté S avec les électrons de conduction.

La composante statique du champ hyperfin exprimé en (5) provoque un élargissement inhomogène de la raie de résonance nucléaire du métal hôte (6). La mesure de cet élargissement en fonction de $\langle S_z \rangle$ permet donc d'accéder à la quantité J. La composante dynamique de ce champ à la pulsation ω_n induit des transitions entre les niveaux Zeeman nucléaires. La mesure du temps de relaxation spin-réseau de la matrice permet de déduire la densité spectrale $J(\omega_n)$ des fluctuations des impuretés. Ce travail complexe a été effectué à haute température par H. Alloul et P. Bernier (7) .

Voyons ce qui se produit à plus basse température lorsque l'énergie d'interaction (6) devient supérieure à $k_B T$. L'alliage entre alors dans un régime d'interactions fortes appelé régime de verre de spins. La polarisation $\langle S_z \rangle$ de chaque impureté ne dépend plus seulement du champ extérieur appliqué mais aussi de son environnement. On obtient donc une inhomogénéité spatiale d'aimantation d'impureté et par voie de conséquence des déviations par rapport à la fonction de Brillouin caractéristique du régime de spins libres. Il en va de même des fluctuations des spins S qui deviennent sensibles aux évolutions temporelles des spins voisins. Les propriétés statiques des verres de spins - susceptibilité, aimantation, chaleur spécifique, résistivité - ont été étudiées d'une manière détaillée tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique (8). Il en va autrement des propriétés dynamiques pour lesquelles seules quelques investigations expérimentales ont été entreprises (RMN, effet Mössbauer). Notre contribution à l'étude des alliages dilués porte principalement sur la dynamique des spins dans le régime de verre de spins ou régime de gel. J'ai, à champ appliqué constant, observé la variation de la vitesse et de la forme de la relaxation nucléaire au voisinage de la température de gel T_G. Les résultats à haute température ($T \gg T_G$) confirment ceux de Bernier et Alloul; les résultats à basse température ($T \simeq T_G$) font apparaître une modification très importante du spectre de fluctuation des impuretés due aux interactions.

Après un rappel en II.2 des propriétés et des modèles utilisés dans l'étude des verres de spins, je m'intéresse en II.3 aux différents mécanismes de relaxation nucléaire par fluctuation des impuretés et de l'influence de la diffusion de spin entre noyaux hôtes. Je présente en II.4 mes résultats expérimentaux. En II.5, j'aborde une tentative d'explication des phénomènes observés par l'introduction d'un modèle dit "du fromage de Gruyère". Ce modèle permet de rendre compte des observations expérimentales, mais soulève des problèmes d'interprétation; il suppose en effet l'existence d'un mécanisme

de blocage de la diffusion de spin, existence qui ne peut être étayée par des calculs quantitatifs. Je décris dans II.6 un autre modèle plus plausible physiquement et qui tient compte de l'inhomogénéité spatiale du spectre des fluctuations des impuretés. En II.7, je tente une comparaison qualitative de mes résultats d'une part avec les calculs de J. Seiden, d'autre part avec les autres données expérimentales relatives à la dynamique des verres de spins.

II.2. QUELQUES PROPRIETES DES VERRES DE SPINS.

Le passage d'un alliage magnétique du régime de spins libres au régime de verre de spins se répercute sur ses propriétés statiques et dynamiques. En raison de la répartition parfaitement aléatoire des impuretés de manganèse dans la matrice de cuivre, les alliages dilués CuMn représentent un cas presqu'idéal de verre de spins. Rappelons, pour cet alliage, quelques résultats expérimentaux essentiels :

a) Variation linéaire en température et indépendante de la concentration de la résistivité et de la chaleur spécifique en deçà des températures T_{m1} et T_{m2} proportionnelles à la concentration. (9)(10).

b) Susceptibilité initiale de type Curie Weiss avec un maximum (dont l'amplitude dépend de la technique de mesure) à une température proportionnelle à la concentration (11).

c) Déviation de l'aimantation par rapport à la fonction de Brillouin B_S et apparition d'une aimantation rémanente (12).

Pour expliquer ces résultats, Blandin et Friedel (13), Marshall (14), Klein et Brout (15), ont élaboré une théorie du champ moléculaire qui rend compte de manière semi-quantitative de la majorité des propriétés statiques des verres de spins. Ce modèle s'appuie sur la longue portée de l'interaction (6). Une impureté quelconque i est soumise de la part des autres impuretés j de l'alliage à un champ moléculaire H_M :

$$\overrightarrow{H_M} = \frac{\pi E_F}{2g\mu_B} (J\rho(E_F))^2 \sum_j \frac{\cos(2k_F r_{ij})}{(k_F r_{ij})^3} \overrightarrow{S_j} \qquad (7)$$

Ce champ H_M variant d'un site à l'autre, il est possible d'en calculer la distribution $P(H_M)$ exprimée approximativement par :

$$P(H_M) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{H_M^2 + \Delta^2} \qquad (8)$$

La largeur Δ de cette distribution est proportionnelle à la concentration. La dépendance en r^{-3} du champ moléculaire se reflète dans des lois d'échelle définies et vérifiées par Souletie et Tournier (16) pour plusieurs grandeurs macroscopiques statiques (aimantation, susceptibilité initiale, chaleur spécifique) caractéristiques du régime de verre de spins. Mentionnons en particulier la relation de correspondance obtenue pour l'aimantation que nous mettrons à profit en II.4 :

$$M(T, H_o) = c \; f\left(\frac{T}{c}, \frac{H_o}{c}\right) \qquad (9)$$

L'aimantation rémanente obéit également à des lois d'échelle. On peut donc attribuer son origine à une interaction en $1/r^3$. Cette dernière n'est toutefois pas obligatoirement l'interaction RKKY. (20).

La mise en évidence par V. Cannella et J.A. Mydosh (17) d'un pic de susceptibilité initiale à la température de gel a suscité l'avènement de théories contenant explicitement le phénomène de transition de phase ainsi observé (18) ; Edwards et Anderson (19) ont alors introduit un paramètre de gel q défini par:

$$q = \frac{\overline{\langle S_i \rangle}^2}{S\,(S+1)} \qquad (10)$$

où le symbole $\langle\ \rangle$ représente une moyenne thermique et la barre qui surligne $\overline{\langle Si \rangle}^2$ représente une moyenne sur un ensemble de configurations. On trouve alors pour la susceptibilité une dépendance en température de la forme :

$$\chi(T, c) = \chi_o \left[1 - q\,(T, c)\right] \qquad (11)$$

où χ_o est la susceptibilité des spins libres. Cette expression signifie que seule la fraction $(1-q(T,c))$ des spins est libre à une température quelconque T et contribue à la susceptibilité de l'alliage.

Par ailleurs, par des mesures systématiques d'aimantation sur AuFe, Tholence et Tournier (21) ont montré que le pic de susceptibilité apparaissant dans les mesures de susceptibilité initiale à la température T_G n'était dû qu'à la partie réversible de l'aimantation de l'alliage. Pour rendre compte de l'apparition d'une aimantation rémanente, ces auteurs ont supposé l'existence de domaines superparamagnétiques comprenant un nombre moyen d'impuretés indépendant de la concentration. Dans le cas de CuMn , ces domaines comprennent

255 impuretés en moyenne. Bien que cette proposition de Tholence et Tournier ne donne pas une description parfaite des phénomènes (20), elle rend quand même compte des observations ce que ne peuvent faire ni la théorie de champ moléculaire (7) ni l'introduction du paramètre q (10). Peut-être pourrait-on expliquer ainsi la raison pour laquelle le calcul de la largeur Δ de $P(H_M)$ donne une valeur trop faible pour expliquer la variation en champ de l'aimantation de l'alliage.

Nous ferons appel en II.4 et II.7 à ces informations tant théoriques qu'expérimentales sur les verres de spins.Toutefois, avant d'en venir à la présentation de nos résultats expérimentaux, il nous faut également rappeler les mécanismes de couplage des impuretés aux spins nucléaires ainsi que l'effet de la diffusion de spin sur la relaxation macroscopique de l'aimantation de la matrice.

II.3. MECANISMES DE RELAXATION - DIFFUSION DE SPIN.

1. Mécanismes de relaxation

Considérons une impureté S à une distance r d'un noyau I. Il existe deux types de couplage entre ces deux spins. Le premier est purement dipolaire et répond à l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_D = B(r)\left[\vec{I}.\vec{S} - \frac{3}{r^2}(\vec{I}.\vec{r})(\vec{S}.\vec{r})\right] \qquad (12)$$

avec $$B(r) = \frac{g\,\mu_B\,\gamma_n\,\hbar}{r^3}$$

Le second est de type scalaire et s'écrit à partir de (5) :

$$\mathcal{H}_s = \gamma_n \hbar \vec{H_h}.\vec{I} \qquad (13)$$

En développant les opérateurs $\vec{I}$ et $\vec{S}$ dans un trièdre où le champ $\vec{H_o}$ est le long de l'axe Oz et où θ et φ repèrent la direction de $\vec{r}$,ces Hamiltoniens s'écrivent aussi :

$$\mathcal{H}_D = B(r)\Big\{(1-\cos^2\theta)I_zS_z - \frac{1}{4}(1-3\cos^2\theta)(I^+S^- + I^-S^+) - \frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\left[\exp(-i\varphi)(I_zS^+ + S_zI^+) + \exp(i\varphi)(I_zS^- - S_zI^-)\right] - \frac{3}{4}\sin^2\theta\left[\exp(-2i\varphi)I^+S^+ + \exp(2i\varphi)S^-I^-\right]\Big\} \qquad (14)$$

$$\mathcal{H}_s = A(r) \left[I_z S_z + \frac{1}{2}(I^+ S^- + I^- S^+) \right]$$

avec $$A(r) = \gamma_n \hbar \frac{H_h}{S} \qquad (15)$$

On remarque dans les expressions (14) et (15) deux types de termes. Les termes du type $I^+ S^-$ qui sont liés aux fluctuations transverses, les termes du type $I^+ S_z$ aux fluctuations longitudinales. Les fluctuations transverses induisent une relaxation qui s'écrit sous la forme finale (22) :

$$\left[T_1(r,\theta)\right]^{-1} = \frac{1}{2\hbar^2}\left\{\left[B(r)(1-3\cos^2\theta)+2A(r)\right]^2 + 9B^2(r)\sin^4\theta\right\} J_T(\omega_n) \qquad (16)$$

où $J_T(\omega_n)$ est la densité spectrale à la fréquence de mesure des fluctuations transverses du spin électronique :

$$J_T(\omega_n) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \langle \{S^+(t)\, S^-(o)\} \rangle \exp(-i\omega_n t)\, dt \qquad (17)$$

où $\{S^+S^-\} = \frac{1}{2}(S^+S^- + S^-S^+)$ et $\langle\ \rangle$ représente une moyenne thermique. La densité spectrale $J_T(\omega_n)$ est reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité transverse dynamique de l'impureté par le théorème de fluctuation dissipation, qui donne pour des spins libres si $\hbar\omega_n \ll k_B T$:

$$J_T(\omega_n) = \frac{k_B T}{(g\mu_B)^2} \frac{\mathrm{Im}\,\chi_T(\omega_n)}{\omega_n} \qquad (18)$$

Si la fonction de corrélation de $\langle \{S^+(t)\, S^-(o)\} \rangle$ possède une décroissance exponentielle, $\chi''_T(\omega_n)$ a un comportement de Lorentzienne :

$$\chi''_T(\omega_n) = \chi_{oT} \frac{\omega_n \tau_2}{1 + (\omega_n - \omega_e)^2 \tau_2^2} \qquad (19)$$

- χ_{oT} est la susceptibilité statique transverse des impuretés.
- $\omega_e = \frac{g\mu_B}{\hbar} H_o$, la pulsation de résonance électronique de l'impureté.

Pour des spins libres, on a : $\chi_{oT} = g\mu_B S \frac{B_S}{H_o}$ où B_S est la fonction de Brillouin correspondant à la valeur du spin S.

Dans le cas particulier du CuMn, l'interaction RKKY = A(r) est beaucoup plus grande que B(r); compte tenu de ce fait il vient finalement : (mécanisme de Benoit, de Gennes, Silhouette). (23)

$$\frac{1}{T_{1BGS}} = \frac{\pi E_F^2 (J\rho)^2 T}{2\hbar (k_F r)^6 (T_1 T)_K g\mu_B} \frac{\tau_2}{1+\omega_e^2\tau_2^2} S \frac{B_S}{H_o} \qquad (20)$$

formulation où l'on a introduit la constante de relaxation $(T_1T)_K$ en utilisant la relation de Korringa.

Les fluctuations longitudinales de l'impureté induisent un mécansime de relaxation d'origine purement dipolaire; en reprenant le même cheminement que pour les fluctuations transverses, il vient :

$$\frac{1}{T_{1LD}} = \frac{9}{\hbar^2} B^2(r) \sin^2\theta \cos^2\theta \; J_L(\omega_n) \qquad (21)$$

avec $J_L(\omega_n) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \{S_z(t) S_z(0)\} \rangle \exp(-i\omega_n t)\, dt = \frac{k_B T}{(g\mu_B)^2} \frac{\chi_L''(\omega_n)}{\omega_n}$ (22)

et $\chi_L''(\omega_n) = \chi_{oL} \frac{\omega_n \tau_1}{1+\omega_n^2\tau_1^2}$; $\chi_{oL} = g\mu_B S \left.\frac{\partial B_S}{\partial H}\right|_{H_o}$ (23)

où τ_1 est le temps de décroissance de la fonction de corrélation de $S_z(t)$ supposée de forme exponentielle. En tenant compte de (22) et (23) la relation (21) qui donne le taux de relaxation dipolaire longitudinal se récrit :

$$\frac{1}{T_{1LD}} = \frac{9}{r^6} g\mu_B \gamma_n^2 \sin^2\theta \cos^2\theta \, k_B T \, S \frac{\tau_1}{1+\omega_n^2 \tau_1^2} \left.\frac{\partial B_S}{\partial H}\right|_{H_o} \qquad (24)$$

On remarque qu'aux fluctuations transverses des impuretés correspond une densité spectrale centrée en ω_e alors qu'aux fluctuations longitudinales correspond une densité spectrale centrée à $\omega = 0$. Si on admet des fluctuations isotropes ($\tau_1 = \tau_2$), $J_L(\omega_n)$ est maximale pour $\tau_1 = \frac{1}{\omega_n}$, $J_T(\omega_n)$ est maximale pour $\tau_2 = \frac{1}{\omega_e}$

A ce stade de la présentation des différents mécanismes de relaxation nucléaire de la matrice, il est possible de formuler différemment le mécanisme de relaxation de Korringa (I.2(2)) en introduisant, par analogie avec les équations (14) à (18), la partie imaginaire de la susceptibilité transverse du gaz électronique. L'introduction d'une impureté détruit l'invariance de translation de cette susceptibilité et il faut alors considérer la susceptibilité

généralisée $\chi_T(r,r',\omega)$ qui est la réponse en r à une perturbation en r' du gaz électronique. B. Giovannini, P. Pincus, G. Gladstone, J. Heeger (24), utilisant cette formulation, ont calculé dans ces conditions la relaxation nucléaire provenant du couplage avec les électrons de conduction. Pour ce faire, ils introduisent un champ perturbateur H(r') en un point r' ; dans un traitement de champ moléculaire, l'effet de cette perturbation en un point r est la somme de la réponse du gaz électronique par le chemin r'r et de l'effet de la réponse de l'impureté située en r'' au champ H(r').

Ce calcul conduit à trois mécanismes de relaxation distincts : on retrouve de manière naturelle les résultats de Korringa, et de B.G.S., et en plus un terme nouveau introduit par Giovannini et Heeger (25) qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{1}{T_{1GH}} = \frac{\sin^2(k_F r)\cos(2k_F r)\,\pi\, E_F\, (J\rho)^2\, T}{r^5\, k_F^5\, (g\mu_B)^2\, (T_1 T)_K}\, \chi_{oT} \qquad (25)$$

La contribution des impuretés à la relaxation locale des noyaux de la matrice se traduit finalement par trois mécanismes distincts (20), (24) (25), dont l'importance relative est fonction des temps de relaxation des impuretés τ_1, τ_2 et des conditions de champ et de température. Ces mécanismes dépendent très fortement de la distance r à l'impureté. Ils induisent de très forts gradients d'aimantation au voisinage des impuretés ce qui nous amène à introduire un paramètre caractéristique de la matrice, le coefficient de diffusion de spin : D.

2. Equation d'évolution de l'aimantation macroscopique

Le couplage dipolaire entre spins nucléaires permet à l'aimantation de diffuser par l'intermédiaire des opérateurs du type I^+I^-. Cette diffusion a évidemment dans un cristal un caractère anisotrope, mais on peut en première approximation calculer un coefficient de diffusion moyen D isotrope (26) , quantité proportionnelle au carré de la distance entre voisins et à la largeur de raie. Du point de vue expérimental, cette quantité a été mesurée pour le cuivre par Bernier et Alloul. Elle a été trouvée égale en champ fort à : (27)

$$D = 0{,}5 \;\; 10^{-12}\ (cm^2\ s^{-1}) \qquad (26)$$

Si donc, à un instant donné, on annule l'aimantation nucléaire d'un alliage dilué, le retour à l'équilibre de cette aimantation ne se déroulera de

façon spatialement homogène que si la diffusion de spin est très rapide comparée à la relaxation d'impureté. Dans le cas général, l'évolution de cette aimantation se fera suivant l'équation :

$$\frac{\partial M(r,t)}{\partial t} = D\nabla^2 M(r,t) - \sum_i \frac{(M(r,t) - M_o)}{T_1(\vec{r}-\vec{r}_i)} \qquad (27)$$

où la sommation est effectuée sur tous les sites d'impuretés.

Intéressons nous pour l'instant au cas d'impuretés libres. Les impuretés sont considérées comme libres quand leur mouvement est dû aux collisions électroniques et que les interactions entre impuretés sont faibles devant l'énergie thermique $k_B T$. Dans ce régime de haute température, chaque impureté joue donc un rôle comparable à l'intérieur d'une sphère de volume égal en moyenne au volume moyen $\overline{V}$ par impureté :

$$\overline{V} = \frac{4}{3}\pi \overline{r}^3 = \frac{1}{N_c} \qquad (28)$$

où N est le nombre d'atomes de réseau par unité de volume et c désigne la concentration en impuretés.

Il existe dans ce cas, trois types distincts de solution à l'équation (27) suivant que le rythme de diffusion est très rapide, comparable ou très lent devant le rythme de relaxation moyen dans le volume $\overline{V}$.

a) Régime de diffusion rapide (28)

Dans le premier cas, régime de diffusion rapide, le terme de diffusion disparaît de l'équation (27) ce qui permet de l'intégrer immédiatement en volume autour d'une impureté i placée en $r_i = 0$:

$$\int_{r_b}^{\overline{r}} \frac{\partial M(r,t)}{\partial t} d^3r = -\int_{r_b}^{\overline{r}} \frac{M(r,t) - M_0}{T_1(r)} d^3r \qquad (29)$$

où une distance minimale r_b a été introduite pour tenir compte du blocage de la diffusion de spin au voisinage immédiat de l'impureté en raison des gradients de champs hyperfins dus à (5). On trouve donc, dans le cas d'une variation de $\left[T_1(r)\right]^{-1}$ en $\mathcal{C} r^{-6}$ qui est celle des mécanismes LD (24) et BGS (20) et $\overline{r} \gg r_b$, une recroissance exponentielle de M(t) avec un temps de relaxation macroscopique T_1 donné par :

$$T_1^{-1} = \frac{16\pi^2}{9} N^2 c \frac{\mathcal{C}}{n_b} \quad \text{avec} \quad n_b = \frac{4}{3}\pi r_b^3 N \qquad (30)$$

$$\text{et} \quad n_b \propto \langle S_z \rangle$$

b) Régime de diffusion limitée (29)

Négligeons à présent l'effet de r_b ; si la vitesse de diffusion est de l'ordre de la vitesse de relaxation, on peut en raison de la forte dépendance en r de $T_1(r)$ diviser la sphère d'influence de chaque impureté en une sphère de rayon $r_\beta < \bar{r}$ où la relaxation prend le pas sur la diffusion et en une couronne sphérique où l'effet inverse se produit. La longueur r_β est calculée à partir de :

$$D \nabla^2 M(r,t)\Big|_{r_\beta} = \frac{M(r,t) - M_o}{T_1(r)}\Big|_{r_\beta} \qquad (31)$$

il vient alors $r_\beta = 0{,}68 \left(\frac{\mathcal{C}}{D}\right)^{1/4}$

r_β est le rayon de la sphère de pseudopotentiel introduit par de Gennes (29).

La relaxation des spins de la couronne sphérique s'opère suivant le régime de diffusion rapide précédemment étudié ; il vient si la variation du temps de relaxation local $T_1(r)^{-1}$ est en $\frac{\mathcal{C}}{r^6}$

$$T_1^{-1} = \frac{8\pi}{3} N c \; \mathcal{C}^{1/4} D^{3/4} \qquad (32)$$

c) Régime de diffusion faible.

Si la vitesse de diffusion de spin est faible devant la relaxation d'impureté, c'est-à-dire si $r_\beta > \bar{r}$, chaque noyau de la sphère d'influence relaxe avec son temps de relaxation local $T_1(r)$. L'allure générale de la recroissance de l'aimantation macroscopique a été calculée dans ce cas par Mc Henry, Silbernagel, Wernick (30) qui trouvent pour une variation de $T_1(r)^{-1}$ en $\mathcal{C}/r^6$:

$$M(t) - M_o = (M(o) - M_o) \exp\left\{ n_o c - n_o c \exp\left(-\frac{t}{\pi T (n_\beta c)^2}\right) - \left(\frac{t}{T}\right)^{1/2} \operatorname{Erf}\left[\left(\frac{t}{\pi T (n_o c)^2}\right)^{1/2}\right]\right\}$$

avec $T^{-1} = \frac{16\pi^3}{9} \mathcal{C} N^2 c^2 \qquad (34)$

et $n_o = \frac{4}{3} \pi r_o^3 N \qquad (35)$

La longueur r_o est un rayon inférieur de coupure et n_o est le nombre de spins

exclus de la résonance parce que situés dans des champs locaux hyperfins grands devant le champ radiofréquence H_1 (I.3(2)). Ce nombre n_o est donc une grandeur expérimentale dont la variation en température va comme $\langle S_z \rangle$.

En conclusion, dans le cas des deux premiers régimes de relaxation on s'attend à voir une évolution en exp $(-\sqrt{\frac{t}{\tau}})$ aux temps courts due aux spins situés à l'intérieur de la barrière de diffusion (r_b ou r_β) suivie aux temps longs par une variation en exp $(-\frac{t}{T_1})$. Le régime en exp $(-\sqrt{\frac{t}{\tau}})$ correspond aux spins en proportion $n_b c$ ou $n_\beta c$ situés à l'intérieur de la barrière de diffusion et qui par conséquent sont toujours en régime de diffusion faible . Cette forme de recroissance de l'aimantation a été observée par P. Bernier et H. Alloul (31) , ce qui leur a permis de déterminer expérimentalement la quantité importante n_b qui vaut pour CuMn :

$$n_b = 3600 \frac{\langle S_z \rangle}{S} \qquad (36)$$

Dans le dernier cas, la relaxation aux temps longs est de la forme exp $(-\sqrt{\frac{t}{\tau}})$ caractéristique d'un régime de relaxation en diffusion bloquée pour une variation de $(T_1(r))^{-1}$ en r^{-6}.

Ayant introduit les concepts nécessaires à la discussion des résultats de nos expériences, nous en abordons maintenant l'exposé détaillé.

II.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les expériences ont été effectuées sur trois échantillons de CuMn de concentration 12-20-43 ppm dans la gamme de température allant de 25 mK à 2 K. Ces échantillons ont été très aimablement mis à notre disposition par H. Alloul. On trouvera des renseignements sur la technique de leur préparation dans l'article de H. Alloul, J. Darville, P. Bernier (32) ainsi que dans la thèse de P. Bernier (27). La gamme de température explorée englobe la température de gel T_G de deux des échantillons considérés ($T_G \simeq 2$mK par ppm dans CuMn).

Les quantités mesurées sont d'une part le temps de décroissance du signal de précession libre après application d'une impulsion d'émetteur de $\pi/2$, d'autre part, l'allure de la recroissance de l'aimantation par application d'une séquence $\pi/2$, $\pi/2$ (voir I.3(1)).

Nous débuterons par la présentation des mesures de T_2. Nous comparerons nos résultats à basse température ($T \lesssim T_G$) aux mesures d'aimantation de Manhès et à haute température ($T \gg T_G$) aux largeurs de raies expérimentales de H. Alloul. Nous présenterons ensuite nos mesures de recroissance de l'aimantation. Cette recroissance n'est exponentielle qu'à haute température; la variation en température de la forme de cette recroissance nous amènera à opérer la

même distinction entre la zone $T \gg T_G$ où nous nous raccorderons aux mesures de P. Bernier et une zone $T \lesssim T_G$ dont le présent travail représente la première étude systématique.

1. Mesures de largeur de raie

a) Contribution des impuretés à la largeur de raie de la matrice.

Il existe en principe trois contributions distinctes à la largeur de raie de la matrice. La première est bien entendu la relaxation dipolaire du métal pur mesurée en I.9. Les deux autres correspondent aux effets statiques et dynamiques du champ hyperfin (5). Comme les temps de fluctuations des spins électroniques libres sont très courts devant les périodes habituelles de résonance nucléaire, on peut toujours écrire le champ hyperfin (5) sous la forme :

$$H_h = \langle H_h \rangle + \delta H_h \qquad (37)$$

Le terme $\langle H_h \rangle$ est proportionnel à $\langle S_z \rangle$ et correspond à un déplacement de Knight local dont l'effet macroscopique est de provoquer un élargissement inhomogène de la raie de résonance du métal hôte. Le terme δH_h contribue à la relaxation nucléaire transverse; le temps de relaxation $T_{2\ imp}$ qui lui est associé est de l'ordre de grandeur de T_{1imp}, qui lui même est pour nos concentrations de l'ordre de la seconde. Comme la relaxation transverse du métal pur s'effectue en moins de 100 µs, il nous est impossible d'accéder directement au temps T_{2imp} dû à l'effet dynamique du champ hyperfin (37). Nos mesures de T_2 correspondent donc aux effets statiques.

Il est connu (33) que, dans une situation de champ inhomogène de distribution P(H), la largeur de raie observée est le produit de convolution de la distribution P(H) et de la forme de raie homogène du système. Comme la précession libre est la transformée de Fourier de la forme de raie, on observe en champ inhomogène une relaxation résultant du produit direct du signal de précession libre du métal hôte et de la transformée de Fourier de la distribution P(H) des champs locaux statiques dans l'alliage magnétique dilué.

Walstedt et Walker (6) d'une part et H. Alloul (34) d'autre part ont calculé cette distribution P(H)* qui, pour les concentrations faibles ($c < 0{,}3\%$) est de type Lorentzien. En prenant la transformée de Fourier de P(H) la

---

* On néglige dans ce calcul les couplages dipolaires et pseudodipolaires qui sont faibles devant le couplage scalaire de RKKY. Ceci résulte de l'étude de l'élargissement de la raie de résonance nucléaire dans CuMn faite en premier lieu par Behringer (38) .

contribution des impuretés au signal de précession libre s'écrit :

$$\mathcal{F}\left[P(H)\right] = \exp\left(-\frac{t}{T_{2\ imp}^{*}}\right)$$

avec $$(T_{2\ imp}^{*})^{-1} = \frac{\gamma_n}{3} H_{hf} \cdot J \rho(E_F)\ c \langle S_z \rangle \qquad (38)$$

où H_{hf} est le champ de couplage hyperfin des électrons s dans le cuivre.

La relation (38) est importante car elle exprime la proportionnalité de $(T_{2\ imp}^{*})^{-1}$ et de $\langle S_z \rangle$. Les quantités H_{hf} et $\rho(E_F)$ étant déterminées par des mesures de déplacement de Knight (35) et de chaleur spécifique électronique (10) du métal hôte, la connaissance de $T_{2\ imp}^{*}$ est d'un grand intérêt puisqu'elle permet d'accéder à l'intégrale d'échange J.

b) Mesure de $T_{2\ imp}^{*}$

Nous mesurons $T_{2\ imp}^{*}$ en analysant l'enregistrement photographique du signal de sortie de la chaîne de réception du spectromètre. D'après (38) et I.9, l'enveloppe de ce signal (où l'on néglige la modulation venant de ^{65}Cu) répond à l'équation :

$$S(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{t}{T_{2\ imp}^{*}}\right) \qquad (39)$$

Afin de se prémunir contre toute erreur systématique, nous avons vérifié que S(t) n'était soumis à aucune distorsion introduite par les circuits de filtrage de la chaîne de réception (III.4). Nous avons également été amenés à corriger la contribution inhomogène du champ principal causée par le magnétisme des résistances cryogéniques et des soudures supraconductrices. Cette correction a été effectuée de la manière suivante : la relation (38) implique une variation en 1/T à haute température de $(T_{2\ imp}^{*})^{-1}$, la courbe indiquant l'évolution de $1/(T_{2\ imp}^{*})$ en fonction de 1/T (fig. 1) doit donc nécessairement passer par l'origine des axes. Le résultat brut de nos mesures ne remplit pas cette condition et nous avons attribué le décalage de la courbe à un champ inhomogène expérimental dont nous avons supposé la distribution de forme Lorentzienne. La largeur de la distribution de cette inhomogénéité expérimentale correspond à un temps de relaxation $T_{2\ exp}$ qui vaut suivant les concentrations :

$T_{2\ exp}$ = 430 µs pour c = 12 ppm.

$T_{2\ exp}$ = 380 µs pour c = 20 ppm.

$T_{2\ exp}$ = 180 µs pour c = 43 ppm.

Cette inhomogénéité expérimentale est très importante en regard de celle qui a permis de mesurer la largeur de raie du platine. Il faut rappeler que, d'une part des précautions particulières ont été prises dans le cas du platine pour éloigner de la bobine radiofréquence tout élément magnétique ou supraconducteur, d'autre part, la structure de la chambre de mélange qui a été utilisée pour les mesures sur le platine est plus propre du point de vue magnétique que la chambre d'expérience qui a servi à l'étude du CuMn.

Afin de comparer nos résultats expérimentaux à l'expression (38), nous avons porté en figure 1 la quantité $(T^*_{2imp}\ c)^{-1}$ en fonction de T^{-1}. Nous avons tracé sur cette même figure la fonction de Brillouin B_2 que nous avons calée sur les résultats de hautes températures de H. Alloul (32). Nos résultats sont, dans cette gamme de hautes températures, en accord assez moyen avec ceux de H. Alloul puisque nous mesurons à H/T donné un élargissement inférieur d'environ 25% au sien. Néanmoins, il faut préciser que nos conditions de mesure sont peu favorables puisque nous opérons à champ et concentration faibles et que de plus, nous le constatons en fig. 2 les effets d'interactions apparaissent à des températures très élevées par rapport à T_G. Enfin, notre méthode de dépouillement ne permet pas d'espérer une précision meilleure que 20% à haute température. Dans ces conditions nous adopterons pour $J\,\rho(E_F)$ la valeur déterminée par H. Alloul :

$$J\,\rho(E_F) = 0{,}25 \qquad (40)$$

A basse température, il apparaît clairement que la quantité $(T^*_{2\ imp}\ c)^{-1}$ ne suit plus la loi en B_2 ; l'énergie d'interaction donnée par (6) n'est plus très faible devant $k_B T$ et les impuretés n'ont plus un comportement de spins libres. Toutefois, si les mouvements des spins électroniques restent très rapides devant la fréquence de résonance nucléaire, $(T^*_{2\ imp}\ c)^{-1}$ doit toujours varier proportionnellement à $\overline{\langle S_z \rangle}$, où conformément à l'écriture introduite en (10) le symbole $\langle\ \rangle$ représente une moyenne thermique et la barre qui surligne $\langle S_z \rangle$ représente une moyenne sur un ensemble de configurations. Pour vérifier ce point, comparons donc nos résultats dans cette gamme de température aux mesures d'aimantation qui ont été effectuées par Manhès (12).

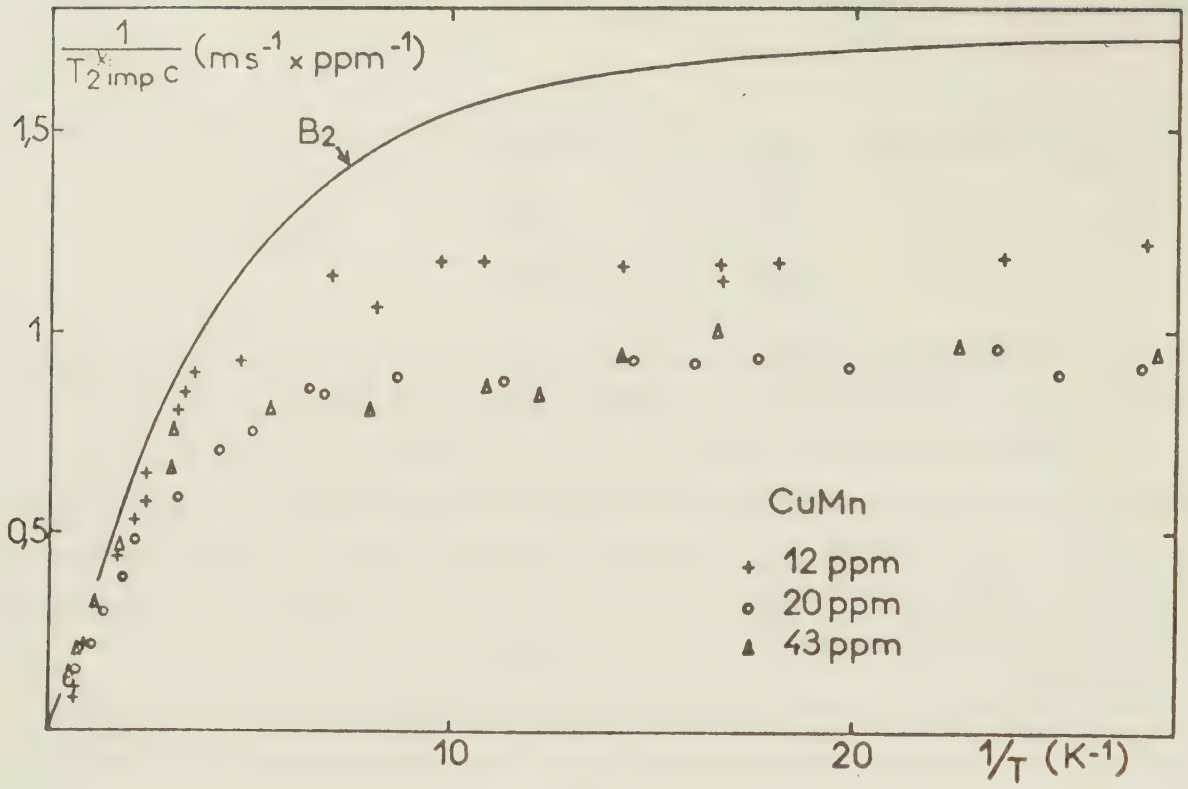


Fig.1- Variation en température de la contribution des impuretés à la largeur de raie du cuivre. Les déviations par rapport à la loi de Brillouin apparaissent à haute température par rapport à la température d'ordre.

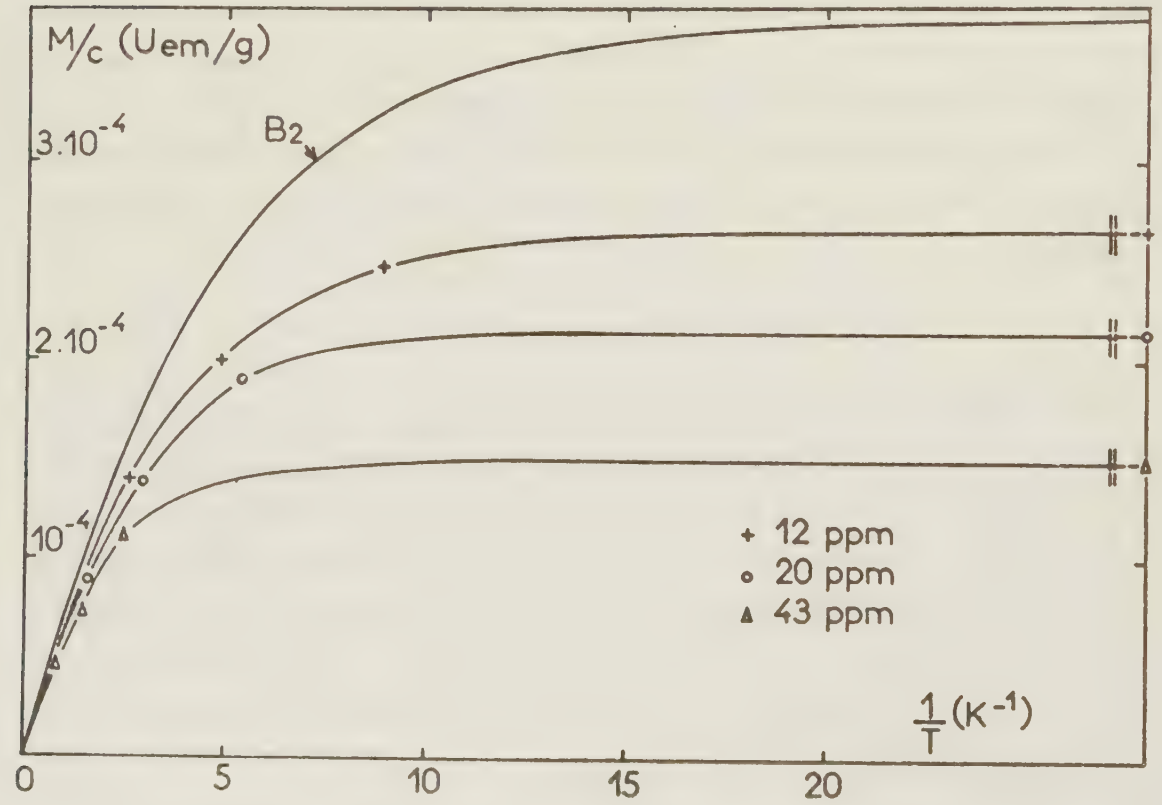


Fig.2- Aimantation de nos échantillons en fonction de la température. Ces courbes sont déduites par la loi d'échelle (8) des mesures de Manhès.

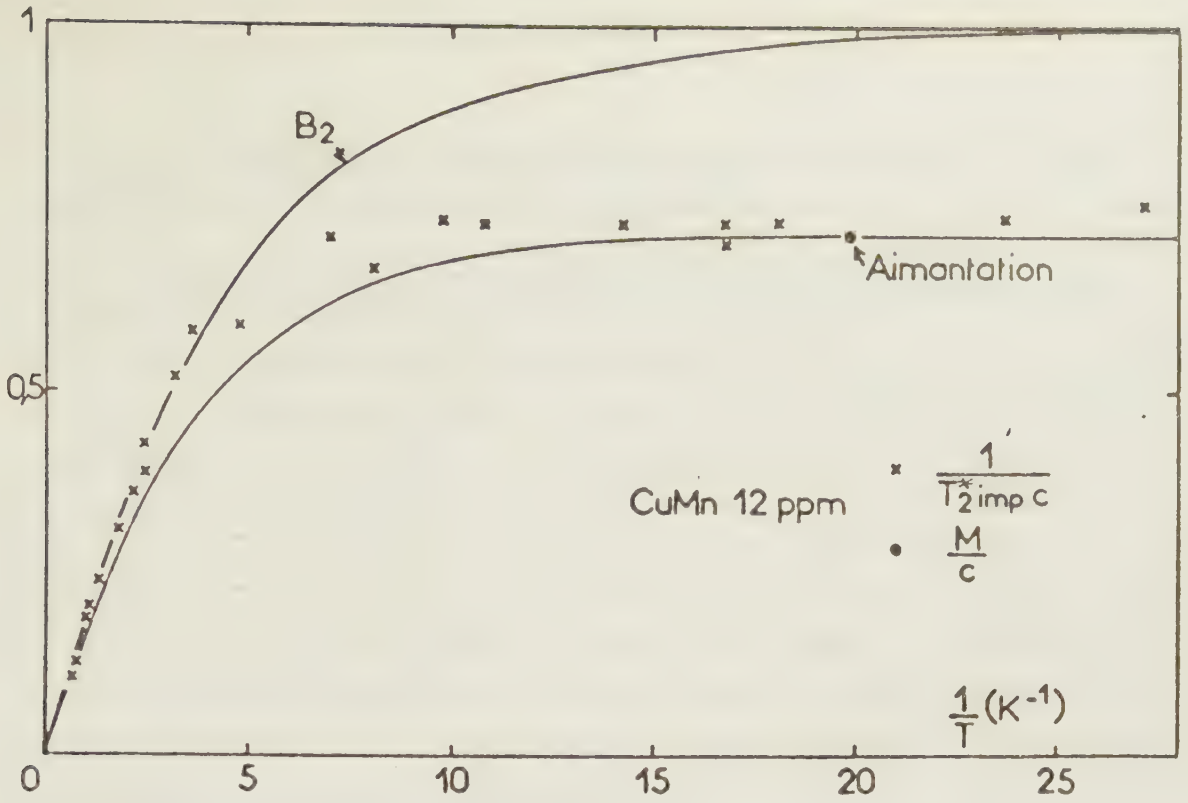


Fig.3- Comparaison des variations en température de la largeur de raie du cuivre et de l'aimantation du CuMn (12 ppm). Ces deux quantités sont normalisées par rapport à B_2 qui est caractéristique du régime de spins libres.

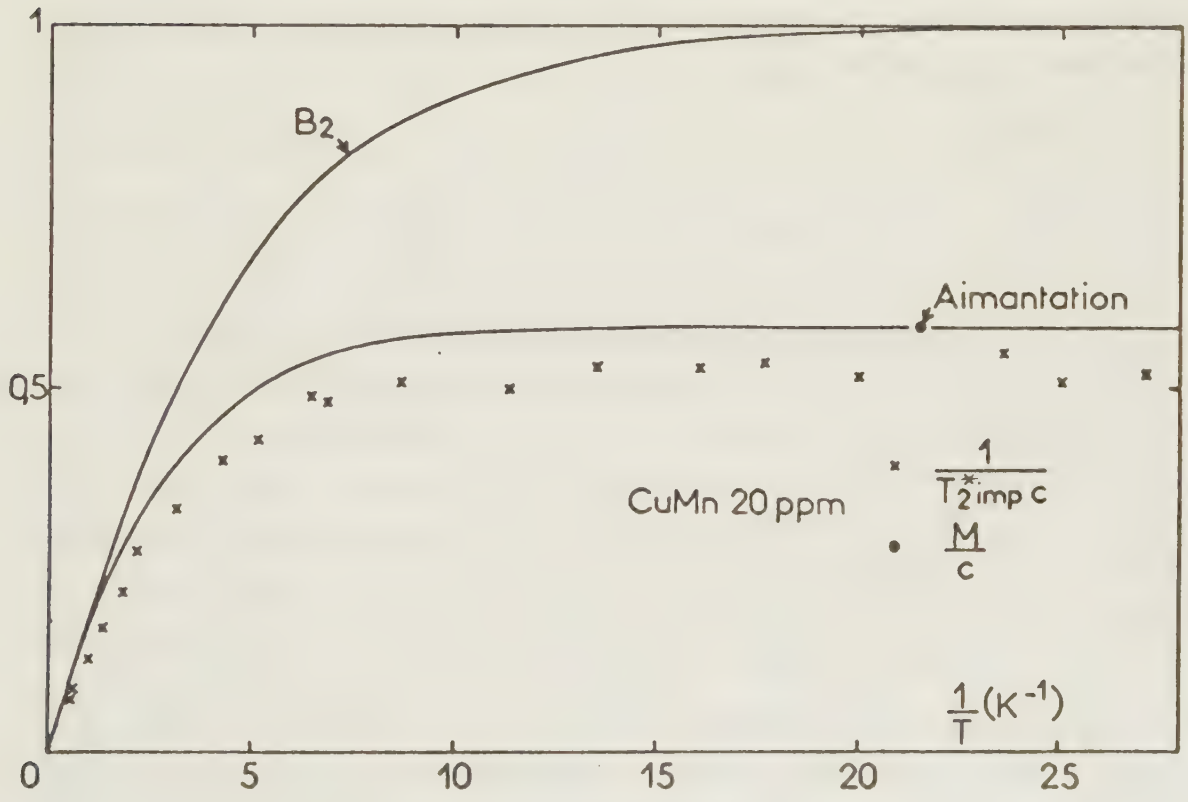


Fig.4- Comparaison des variations en température de la largeur de raie du cuivre et de l'aimantation du CuMn (20 ppm).

Les valeurs expérimentales de l'aimantation en fonction du champ obtenues pour un échantillon de 128 ppm à 50 mK, 1,2 K, 2,17 K, 4,2 K, ont été extrapolées à nos concentrations, notre gamme de température et notre champ par l'intermédiaire de la loi d'échelle (9). On obtient (fig. 2) une aimantation qui devient constante à basse température conformément aux calculs de A.I. Larkin et al (36)*. Les données relatives aux concentrations 12 et 20 ppm ont été reprises en figures 3 et 4 ; la normalisation en est assurée par la fonction de Brillouin B_2 . Nous constatons que les évolutions en température de ces deux quantités sont très proches l'une de l'autre compte tenu de la précision des mesures de largeur de raie et de la connaissance des concentrations mises en jeu. Par contre, pour la concentration de 43 ppm, une différence importante existe qu'il est difficile d'attribuer entièrement à une erreur de mesure. Il faut à cet égard signaler que, contrairement au résultat inclus dans la relation (38), les mesures de largeur de raie et d'aimantation ne se superposent pas dans tous les cas. Considérons par exemple un système d'impuretés figées de manière isotrope situation dans laquelle $\overline{\langle S_z \rangle} = 0$. Le calcul montre (6) que dans ce cas la largeur de raie inhomogène prend pour valeur la moitié de la valeur à saturation obtenu pour $\overline{\langle S_z \rangle} = S$. Une telle situation ne peut toutefois s'appliquer que lorsque le champ extérieur H_o est très inférieur au champ local moyen, ce qui n'est pas vérifié pour notre valeur de champ principal de 1330 G.

Cette divergence de comportement de l'aimantation et de la largeur de raie de l'échantillon 43 ppm peut être due à une vraie relaxation transverse d'impureté induite par le terme δH_h de l'équation (37). Une relaxation homogène aussi rapide pour cette concentration nécessite une très importante densité spectrale des fluctuations des impuretés aux très basses fréquences. Ce genre de relaxation a été observé à concentration nettement plus élevée ($c \simeq 2000$ ppm) par D.E. Mac Laughlin et H. Alloul (37) mais le temps de relaxation transverse qui lui est associé est inférieur d'environ un ordre de grandeur au temps de relaxation longitudinal. Pour expliquer la différence de comportement entre l'aimantation et la largeur de raie, il faudrait que ce temps soit dans notre cas inférieur d'environ trois ordres de grandeur au temps de relaxation longitudinal. Notre dispositif n'étant pas adapté aux mesures d'échos de spins, nous n'avons pas pu vérifier ce point qui demeure donc inexpliqué. Ces considérations nous amènent cependant à envisager les propriétés

---

* La fonction de Brillouin B_2 portée en figure 2 est calée par rapport à l'aimantation à saturation des alliages étudiés par Manhès.

dynamiques des impuretés. Abordons ce point par la présentation de nos résultats de relaxation longitudinale du métal hôte.

2. Mesures de la relaxation longitudinale du cuivre dans CuMn.

Nous avons observé, pour la relaxation longitudinale, les phénomènes suivants. A haute température, la relaxation est exponentielle ; en dessous de la température d'ordre T_G, elle prend un comportement asymptotique en exp $(\sqrt{\frac{t}{T_1}})$. Aux températures intermédiaires on constate une évolution régulière de la forme de cette recroissance entre ces deux comportements limites. Nous nous intéresserons tout d'abord au régime de haute température et nous comparerons nos résultats avec ceux de Bernier; nous passerons ensuite au régime nouveau de basse température et, à partir de ces deux formes limites, nous introduirons un modèle phénoménologique pour représenter les résultats dans la zone intermédiaire.

a) Le régime de hautes températures.

Les mécanismes par lesquels les impuretés contribuent à la relaxation nucléaire ont été introduits en II.3 - mécanismes LD (24), BGS (20), GH (25) -. Nous savons que si la diffusion de spin est suffisamment rapide par rapport à la relaxation, la forme asymptotique de la relaxation spin réseau est exponentielle. Tel est le cas aux hautes températures ($T \gg T_G$); le temps de relaxation observé T_{1obs} résulte de la contribution des impuretés (T_{1imp}) et du mécanisme de Korringa (T_{1K}), il vient :

$$\frac{1}{T_{1obs}} = \frac{1}{T_{1imp}} + \frac{1}{T_{1K}} \qquad (41)$$

De plus, pour des impuretés libres, le temps de relaxation T_{1imp} est inversement proportionnel à la concentration (30),(32) ; aussi avons nous porté en figure 5 la quantité $\frac{1}{T_{1imp}\, c}$ en fonction de la température. Nous remarquons sur cette figure que la position du point le plus bas en température, qui indique la limite du régime de relaxation exponentiel, est fonction de la concentration; ceci nous permet immédiatement d'en conclure que la modification de la forme de la relaxation est due à des effets d'interactions entre impuretés. L'explicitation numérique des équations (30) à (32) avec les valeurs (26) (36) et (40) des paramètres montre que, dans nos conditions expérimentales, la relaxation s'opère suivant un régime de diffusion rapide. Afin de remonter aux temps de fluctuations électroniques, il nous faut dans (30) remplacer $\mathcal{C}$ par sa valeur tirée de (20) ou (24) suivant le mécanisme de relaxation considéré; il vient finalement :

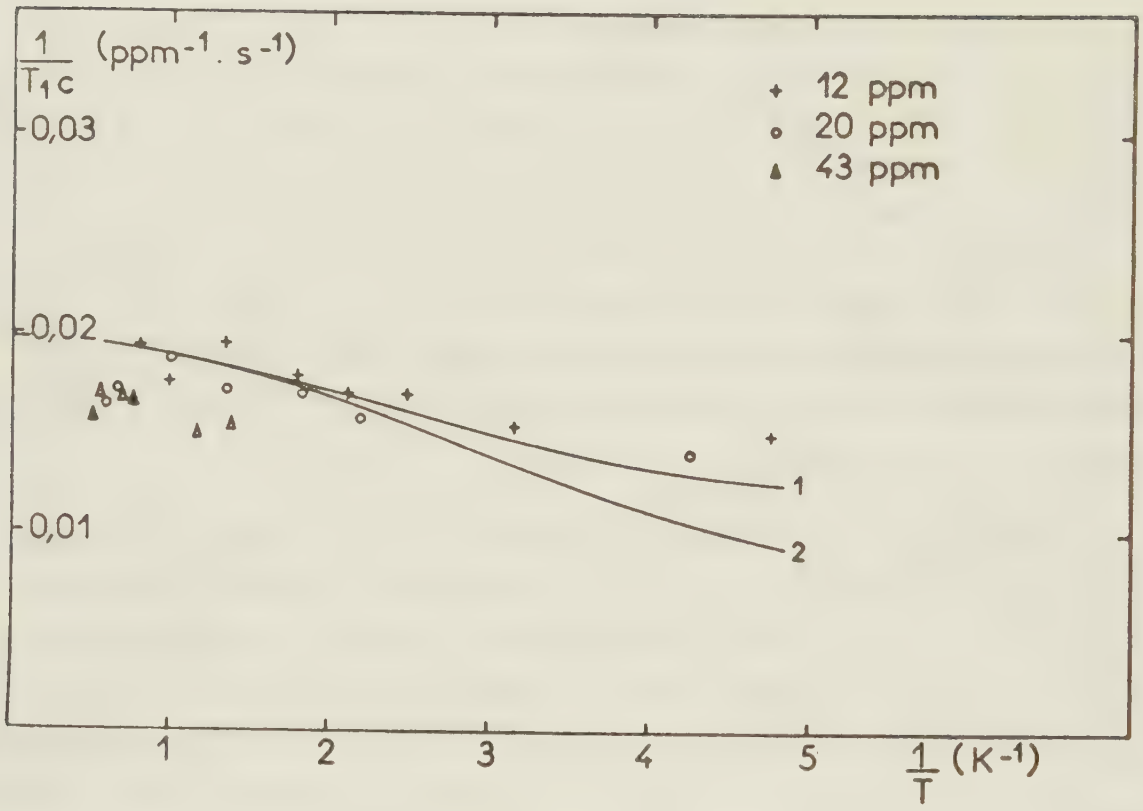


Fig.5- Variation en température de la contribution des impuretés à la relaxation spin réseau en régime de spins libres. Les courbes théoriques 1 et 2 répondent à l'équation (42). En 1, τ_2 varie en température suivant (47), en 2, τ_2 varie suivant (44).

$$(c\,T_{1imp})^{-1}_{BGS} = 1{,}1\ 10^{16}\ \frac{J\,\rho(E_F)}{H_o}\ \frac{\tau_2 T}{1+\omega_e^2\,\tau_2^2} \qquad (42)$$

$$(c\,T_{1imp})^{-1}_{LD} = 2{,}7\ 10^{12}\ \frac{1}{J\,\rho(E_F)}\ \frac{T}{H_o}\ \frac{\tau_1}{1+\omega_n^2\,\tau_1^2} \qquad (43)$$

Dans (42) et (43), H_o est en kGauss et (43) est établie à bas champ soit pour:

$$g\mu_B\ S\ H_o \ll 10^{-3}\ k_B T$$

Une évaluation numérique de (25) montre que le mécanisme de Giovanini et Heeger est négligeable dans nos conditions expérimentales tant que le temps de fluctuation des impuretés n'est pas très grand devant la période de résonance nucléaire. De plus, des mesures à champ faible ont permis à P. Bernier d'établir que, dans des conditions d'expérience semblables aux nôtres, la relation $\omega_e \tau_2^2 \ll 1$ est satisfaite; il vient, en reportant les résultats de la figure 5 dans (42) :

$$\tau_2 T = (9 \pm 1)\ 10^{-12} \quad (sK) \qquad (44)$$

résultat en très bon accord avec ceux de P. Bernier. (27), (47) .

Avant de comparer le résultat (44) à la théorie, il est bon de signaler que nous n'observons aucune déviation non exponentielle aux temps courts. Le maximum d'écart par rapport à la variation asymptotique est donné suivant P.Bernier et H. Alloul (31) par :

$$(n_b - n_o)\ c \qquad (45)$$

Une estimation de cette quantité, dans les conditions expérimentales les plus favorables à son observation (T = 0,5 K, c = 43 ppm, H_1 = 50 G), conduit à $(n_b - n_o)\ c = 3\ 10^{-2}$, ce qui excède notre résolution expérimentale sur la forme de la recroissance. Il n'y a donc aucune contradiction entre nos résultats expérimentaux et le modèle de sphère de diffusion de Bernier et Alloul.

Un traitement au premier ordre de l'Hamiltonien (1) conduit à un temps τ de fluctuation d'impureté répondant à bas champ, à l'équation :

$$(\tau\,T)^{-1} = \frac{(J\,\rho(E_F))^2\ k_B}{\hbar} \qquad (46)$$

ce qui, en introduisant la valeur de $J\,\rho(E_F)$ déterminée en (40) donne :

$$\tau T = 3{,}6\ 10^{-11} \quad (s\ K)$$

Afin de rapprocher la théorie du résultat (44), il faut d'une part considérer l'effet de l'Hamiltonien (1) aux ordres plus élevés (39) ; on trouve alors un temps de fluctuation qui rejoint par valeur inférieure une limite asymptotique donnée par (46) et atteinte pour $T \simeq 10^5\ T_K$. Il faut d'autre part généraliser l'expression (46) au cas des champs forts; il vient suivant Götze et Wölfle (40)

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi g^2 \mu_B (J\rho(E_F))^2 H_o}{2 g \hbar \langle S_z \rangle} \left\{ S(S+1) - \langle S_z \rangle \left[\coth\left(\frac{\hbar\omega_e}{2k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\hbar\omega_e} \right] \right\} \quad (47)$$

Nous avons, en figure 5, tracé les courbes de variation $\frac{1}{c\, T_{imp}}$ en fonction de la température pour une variation de T_2 décrite soit par (44) soit par (47)*. On voit que l'accord de (47) avec l'expérience est plutôt bon mais il faut préciser que ce faisant nous sommes revenus à une approximation du premier ordre et qu'en conséquence l'accord théorie expérience ne peut être parfait. Néanmoins l'évolution en température de $\frac{1}{T_{1imp}\, c}$ que nous avons observée (fig. 5) est en bon accord avec les résultats à champ variable de Bernier. Ceci est une confirmation supplémentaire de la validité de son modèle.

b) Le régime de basses températures.

Le régime de basse température n'est à la limite atteint que pour $T(mK) \lesssim 2c(ppm)$; nous n'avons donc pu l'observer que pour les concentrations les plus élevées (20 et 43 ppm). Comme pour le régime de haute température, on peut, dans l'équation de recroissance de l'aimantation nucléaire du cuivre, séparer explicitement la contribution due au mécanisme de Korringa et celle due aux impuretés :

$$M(t) - M_o = (M(o) - M_o)\, P(t) \quad \exp\left(-\frac{t}{T_{1K}}\right) \quad (48)$$

où P(t) exprime la contribution des impuretés. En prenant le logarithme de (48), il vient :

$$-\mathrm{Ln}\left[1 - \frac{M(t)}{M_o}\right] - \frac{t}{T_{1K}} = -\mathrm{Ln}\left[1 - \frac{M(o)}{M_o}\right] - \mathrm{Ln}\, P(t) \quad (49)$$

où le premier terme du second membre est une constante expérimentale (I.3).

---

* On a, dans ce cas, adopté (44) comme valeur limite de (47) en champ faible.

Les résultats expérimentaux analysés suivant la formule (49) ont été portés en figure 6. Ils permettent de déduire les deux caractéristiques essentielles de la fonction P(t) :

a) une allure asymptotique en exp $(-\sqrt{\frac{t}{\tau}})$.

b) un arrondi aux temps courts dépendant de la concentration.

On retrouve exactement ces deux caractéristiques dans l'équation de relaxation (33); il est donc tentant à priori d'expliquer le changement de forme de la relaxation par un passage progressif, fonction de la c/T, à un régime de diffusion faible.

Si l'on compare les résultats portés en figures 5 et 6 on constate que ce changement de régime s'accompagne - principalement pour 43 ppm - d'une accélération de la relaxation nucléaire. Or on sait que l'on atteint un régime de diffusion faible si $n_\beta c \gtrsim 1$ (III.3 (2)); on peut donc, par l'intermédiaire de (26), (31) et (34), calculer la valeur numérique de cette quantité pour les données portées en figure 6; il vient :

$n_\beta \quad c \simeq 4\ 10^{-2}$ pour 20 ppm

$n_\beta \quad c \simeq 0{,}2$ pour 43 ppm.

Pour adopter l'hypothèse du régime de diffusion faible, il faut expliquer une diminution d'un facteur supérieur à dix du coefficient de diffusion de spin au moment de l'apparition des interactions entre impuretés. Adoptons pour l'instant cette hypothèse de travail; ceci va nous permettre d'aborder la zone de température intermédiaire et de proposer un modèle phénoménologique d'explication des résultats.

c) Régime intermédiaire (41)

La figure 7 illustre la dépendance en temps de la relaxation du cuivre dans la zone de température intermédiaire. L'allure asymptotique de cette relaxation n'est ni en exp $(-\frac{t}{T_{1imp}})$ ni en exp $(-\sqrt{\frac{t}{\tau}})$; on ne peut donc pas appliquer le modèle de barrière de diffusion - diffusion rapide ou diffusion limitée - qui n'explique que les non-exponentialités aux temps courts ; on ne peut non plus retenir la formulation (33) de Mac Henry et al (30). L'apparition progressive des non-exponentialités nous a amenés à introduire un modèle expliquant de manière phénoménologique nos résultats expérimentaux.

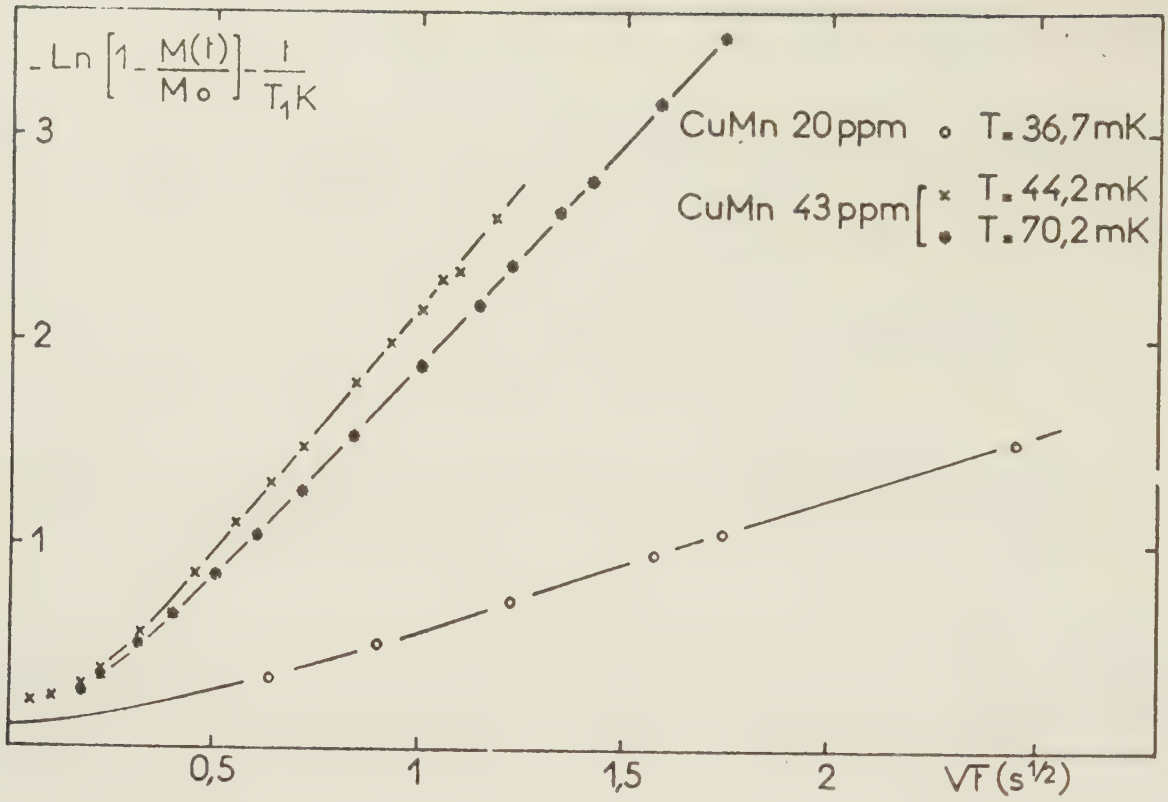


Fig.6- Forme de recroissance de l'aimantation nucléaire du cuivre aux basses températures.

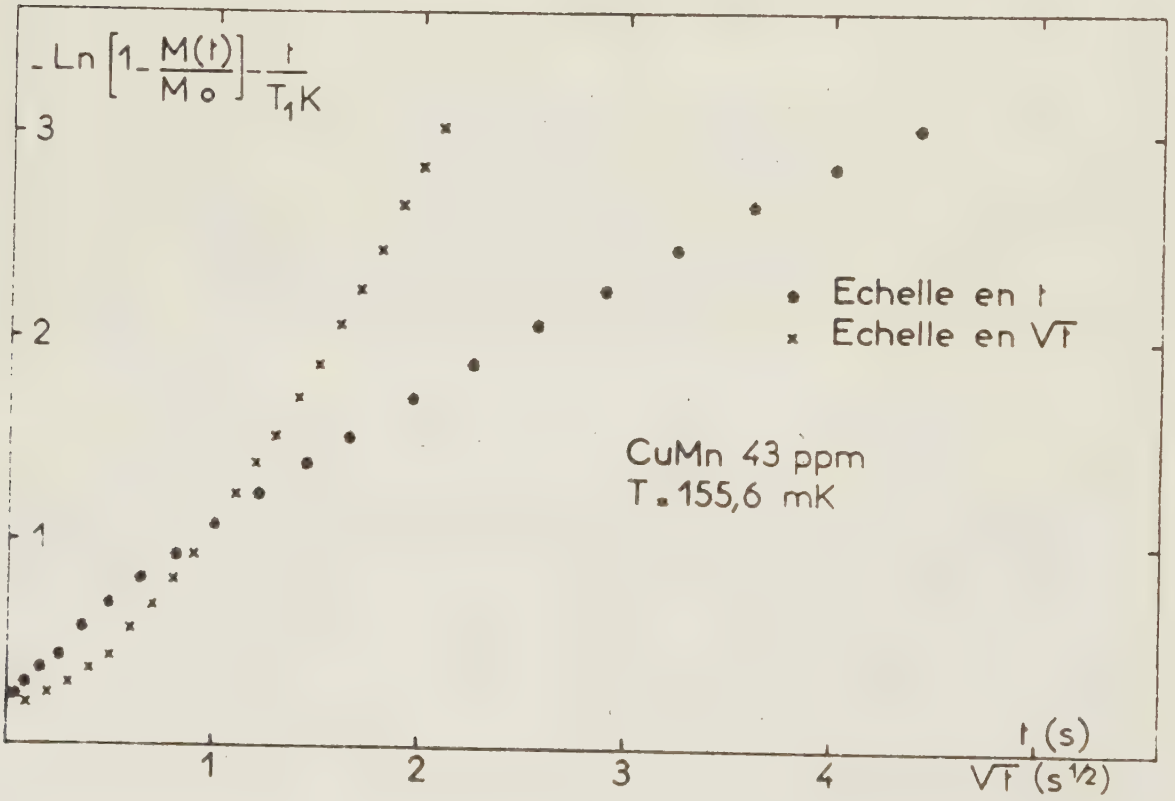


Fig.7- Forme de recroissance de l'aimantation nucléaire du cuivre aux températures intermédiaires. L'allure asymptotique n'est ni en Exp $(-t/T_1)$ ni en Exp $(-\sqrt{t/T})$.

II.5. PRESENTATION ET DISCUSSION DU MODELE DIT "GRUYERE".

1. Présentation du modèle.

Ce modèle divise l'échantillon en deux zones distinctes imbriquées comme les trous dans du fromage de Gruyère. Dans la première zone de l'échantillon - les trous du Gruyère - l'aimantation relaxe en mode de diffusion faible; dans la seconde zone - le fromage lui-même - elle relaxe en mode de diffusion rapide. Suivant cette hypothèse, on attribue le blocage de la diffusion à l'apparition des interactions entre impuretés; si donc on baisse la température de l'échantillon le nombre et la taille des trous de ce "Gruyère" augmentent à cause de la distribution des distances entre impuretés jusqu'à occuper à $T \simeq T_G$ la totalité du volume de l'échantillon. Si on néglige les problèmes d'interfaces entre ces deux zones et si l'on appelle (1-A) le rapport volumique des trous du "Gruyère", on peut écrire l'équation d'évolution de l'aimantation nucléaire sous la forme :

$$M(t) - M_o = (M(o) - M_o)\left[A \exp(-\frac{t}{T_{1imp}}) + (1-A)\, P(t) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_{1K}}\right) \qquad (50)$$

où P(t) est la fonction définie en (33).

Nous avons ajusté numériquement tous nos résultats expérimentaux à l'expression (50). Cette forme fonctionnelle semble très bonne puisque, dans la grande majorité des cas, l'écart entre l'expression "fittée" et les points expérimentaux atteint le niveau du bruit. Ce lissage numérique nous fournit quatre quantités (figures 8-9-10-11) :

- $T_{1\ imp}$ est le temps de relaxation des spins dans la zone où la diffusion existe, c'est-à-dire dans la zone où les impuretés n'interagissent pas.
- A est le rapport volumique du "Gruyère" (zone sans interactions).
- $n_o c$ est suivant le calcul de Mac Henry et al, le nombre relatif de noyaux exclus de la résonance. Dans leur calcul $n_o c$ varie de façon inversement proportionnelle au champ de radiofréquence H_1. On verra plus loin que cette quantité n'a pas la même signification dans notre situation.
- τ est le paramètre décrivant la relaxation des zones dans lesquelles la diffusion n'agit plus.

La variation en c/T du paramètre A indique que les allures non-exponentielles de la relaxation proviennent bien d'effets d'interaction entre impuretés. De plus, il apparaît dans la courbe du paramètre (1 - A) en fonction de c/T une cassure

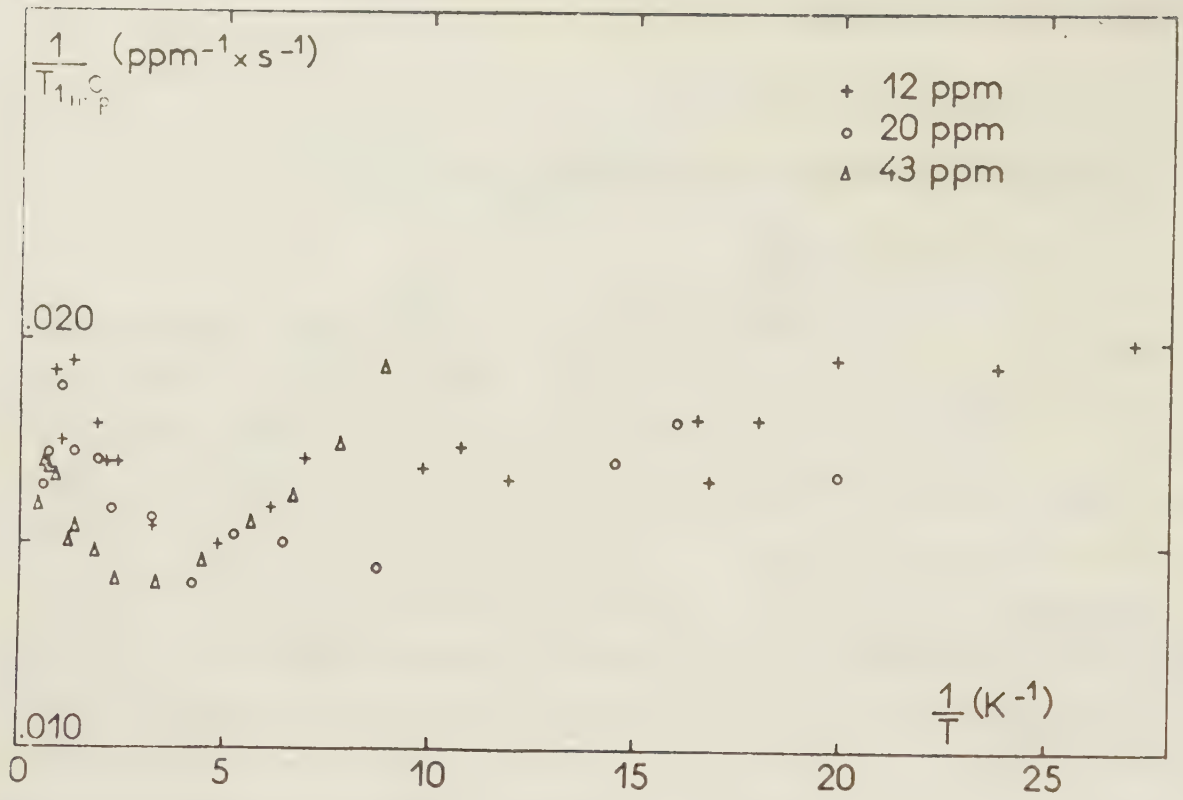


Fig.8- Variation sur toute la gamme de température du facteur $1/cT_{1imp}$; les points à basse température sont obtenus par lissage numérique par rapport à (50).

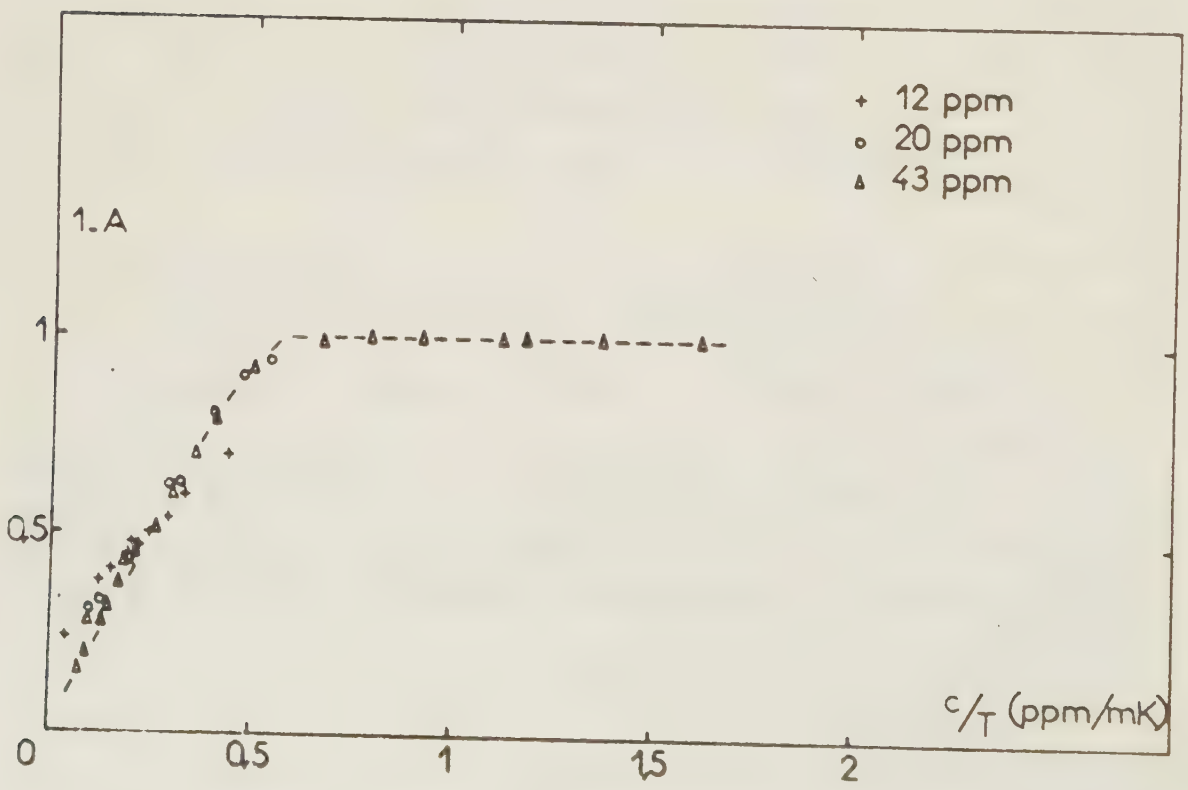


Fig.9- Variation en température du coefficient de mélange A.

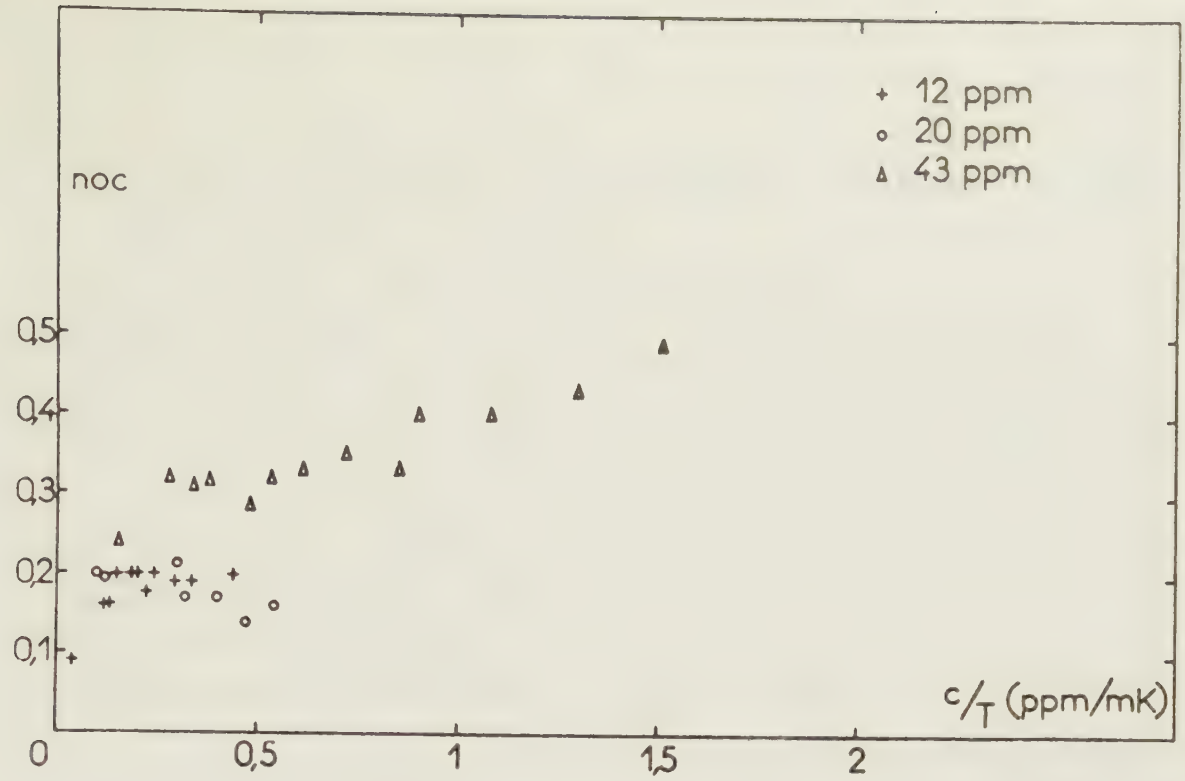


Fig.10- Variation en température du paramètre $n_0 c$ obtenu par lissage numérique par rapport à l'expression (50).

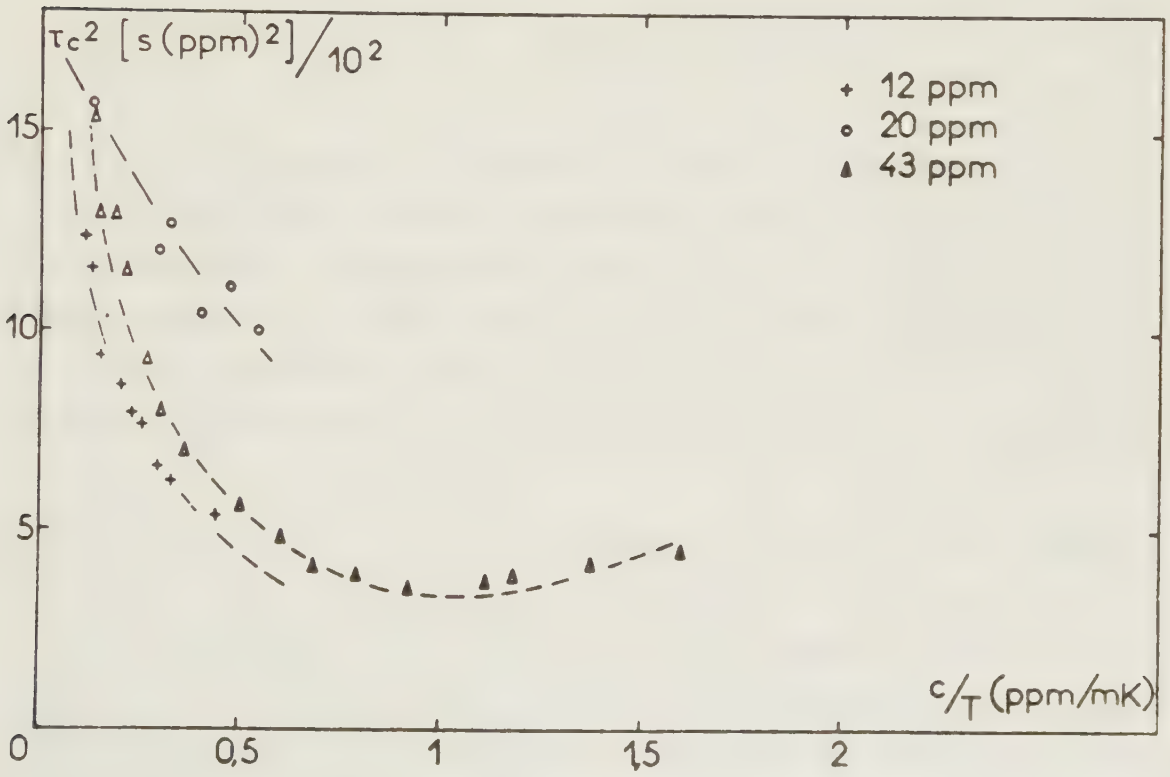


Fig.11- Variation en température du paramètre τ obtenu par lissage numérique par rapport à l'expression (50).

qui définit une température de gel :

$$T_G\ (mK) \simeq 2c\ (ppm) \qquad (51)$$

en très bon accord avec la valeur :

$$T_G = 1{,}87\ c + 6{,}6 \quad (c \text{ en ppm},\ T \text{ en mK}) \qquad (52)$$

obtenue par Hirschkoff et al (11) par des mesures de susceptibilité statique en champ magnétique faible.

Avant de discuter les justifications de ce modèle, il est intéressant de comparer la valeur de $\mathcal{C}$ obtenue pour le même échantillon dans les deux régimes de relaxation. En appliquant (30) aux résultats de la figure 5 (régime de spins libres), on trouve pour $\mathcal{C}$ une valeur maximale sensiblement égale à :

$$\mathcal{C}_{Max} \simeq 2\ 10^{-40}\ (cm^6\ s^{-1})_{\text{quelle que soit la concentration}} \qquad (53)$$

En appliquant (34) aux résultats de la figure 11, on trouve pour $\mathcal{C}$ une valeur différente de (53) et fonction de la concentration :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}'_{Max} &= 7{,}2 \quad 10^{-39}\ (cm^6\ s^{-1}) \quad \text{pour} \quad c = 43\ ppm. \\ \mathcal{C}'_{Max} &= 2{,}5 \quad 10^{-39}\ (cm^6\ s^{-1}) \quad \text{pour} \quad c = 20\ ppm. \\ \mathcal{C}'_{Max} &= 5 \quad 10^{-39}\ (cm^6\ s^{-1}) \quad \text{pour} \quad c = 12\ ppm. \end{aligned} \qquad (54)$$

Cette évaluation nous permet de conclure que, dans le cadre de ce modèle, le mécanisme de relaxation est à même température environ dix fois plus puissant dans la zone d'interaction que dans la zone de spins libres. Ceci signifie (se reporter à (16) et (21)) qu'un des effets des interactions est d'augmenter d'environ un ordre de grandeur la densité spectrale des fluctuations des impuretés à la pulsation ω_n. Abordons maintenant la discussion des hypothèses formulées lors de la présentation de ce modèle.

2. Absence de justification du modèle dit "Gruyère"

Ce modèle repose sur l'hypothèse d'un blocage progressif de la diffusion de spin provoqué par les interactions entre impuretés. On peut songer à attribuer ce blocage à une augmentation des gradients de champ hyperfin. Cette supposition ne peut tenir car une augmentation des gradients doit s'accompagner d'un élargissement de la distribution P(H) des champs locaux donc d'une augmentation de $\frac{1}{T^*_{2\,imp}}$. Rien de tel n'est observé en figure 1 ; cette quantité demeure, à la précision de nos mesures, insensible au passage du régime de spins libres au régime d'interaction. De plus il est difficile d'envisager un autre mécanisme

valable de blocage de la diffusion de spin; ceci est un point essentiel qui rend ce modèle physiquement peu crédible.

Un second point important est la variation linéaire en $\frac{c}{T}$ jusqu'à T_G du paramètre A (le rapport volumique du "Gruyère"). On peut en effet identifier grossièrement A(T) au nombre relatif d'impuretés encore libres à la température T. Ces impuretés encore libres sont telles que l'énergie d'interaction $E_{12}(r)$ avec leur plus proche voisine est inférieure à $k_B T$. En raison de la dépendance en r^{-3} de $E_{12}(r)$, ce nombre relatif d'impuretés libres à la température T est donné par la probabilité de ne trouver qu'une impureté dans un volume V proportionnel à l'inverse de la température.

Ce raisonnement conduit à une variation en température du paramètre A en $\exp\left(-\frac{V}{\bar{V}}\right)$ c'est-à-dire en $\exp\left(-\frac{\alpha c}{T}\right)$ (α est une constante caractéristique de l'alliage), comportement qui ne correspond à l'expérience que dans ses limites asymptotiques. Le point anguleux à T_G de la variation en température du paramètre A est à rapprocher du pic de susceptibilité initiale (II.2) observé à T_G sur les systèmes AuFe et CuMn par Cannella et Mydosh (17) qui indique un phénomène de transition de phase.

Le paramètre $n_o c$ représente, suivant la définition qu'en donnent Mac Henry et al (30), la proportion des noyaux exclus de la résonance ("wipe out") parce que situés dans des champs hyperfins supérieurs au champ radiofréquence appliqué H_1. P. Bernier et al (31) ont mesuré ce nombre n_o qui, dans nos conditions normales d'expériences (H_1 = 50 G), est égal à $n_o = 600 \langle S_z \rangle$. On trouve ainsi une valeur maximale du paramètre $n_o c$ égale à $5\ 10^{-2}$, valeur bien en deçà de celles que l'on déduit de l'expérience (fig. 10). De plus, dans cette interprétation, n_o est fonction du champ radiofréquence H_1. Or nous n'avons observé aucune variation de n_o après avoir diminué l'amplitude de H_1 de 10 db. La quantité expérimentale $n_o c$ ne correspond donc pas à la définition de proportion de "wipe out" qu'en donnent Mac Henry et al. Nous avons alors pensé que ce paramètre pouvait être d'origine instrumentale. En effet la bande passante globale de la chaîne de réception de notre spectromètre est faible, dans le domaine des basses températures ($T < 150$ mK) devant la largeur de raie du cuivre. Les noyaux dont les fréquences de résonance se situent dans les ailes de la raie se trouvent ainsi exclus des mesures. Cette supposition implique cependant une corrélation entre les variations de largeur de raie $\left(\frac{1}{T_2^*}_{imp}\right)$ et de $n_o c$. Ce point n'est pas vérifié expérimentalement car, pour c = 43 ppm, on observe une variation importante de $n_o c$ à largeur de raie constante. Dans ces conditions, nous avons été contraints de rejeter cette proposition et l'origine du paramètre $n_o c$ demeure inconnue dans le cadre du modèle "Gruyère".

Cette discussion a donc fait apparaître de nombreux points de désaccord entre les résultats déduits du modèle dit "Gruyère" et les hypothèses physiques qui en sont à l'origine. Nous nous heurtons ainsi à des difficultés pour justifier ce modèle bien que la forme fonctionnelle adoptée en (50) corresponde, à la précision de mesures près, à l'évolution en température de l'allure de la recroissance de l'aimantation nucléaire. Un point important, qui a été signalé à notre attention par H. Alloul, est négligé dans ce modèle; il concerne l'inhomogénéité spatiale des vitesses de relaxation des impuretés en interaction . Nous avons en effet considéré jusqu'ici que le seul effet des interactions était de bloquer la diffusion de spin et de modifier le spectre de fluctuation global des impuretés. En réalité, chaque impureté se situe dans un environnement qui lui est propre auquel correspond un temps de fluctuation de spin. Il nous faut donc reprendre le problème de la relaxation spin-réseau du cuivre en introduisant des temps de relaxation locaux $(T_{1i})^{-1} = \frac{\mathcal{C}_i}{r^6}$. Ce problème est encore plus complexe que le précédent; nous allons l'aborder au prochain paragraphe, dans le cadre d'une approximation assez rudimentaire.

II.6. INHOMOGENEITE DE LA RELAXATION D'IMPURETE.

Nous supposons donc maintenant que la relaxation d'impureté est inhomogène. Nous ne nous intéressons dans ce qui suit qu'à la contribution des impuretés à la relaxation. L'équation (27) d'évolution de l'aimantation nucléaire en un point r du cristal s'écrit :

$$\frac{\partial M(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 M(r,t) - \frac{(M(r,t) - M_o)}{T_{1i}(\vec{r} - \vec{r_i})} \qquad (55)$$

équation où nous avons introduit un temps de relaxation $T_{1i}(\vec{r}-\vec{r}_i)$ dépendant de l'impureté.

La solution générale de (55) n'est pas connue, nous allons donc pour l'instant nous limiter à l'analyse du régime de très basse température (II.4(2)).

L'évaluation numérique de $n_\beta c$ faite en II.4(2) indique que la relaxation nucléaire de la matrice se déroule autour de chaque impureté en mode de diffusion rapide. Evaluons grossièrement la portée λ de la diffusion nucléaire pendant le temps τ de relaxation donné en figure 11. Cette longueur est approximativement donnée par la relation :

$$\lambda = \sqrt{D\tau} \qquad (56)$$

Les valeurs minimales de τ obtenues pour les trois concentrations conduisent aux chiffres suivants :

$$\begin{aligned} \lambda &\simeq 130 \text{ Å} \quad \text{pour} \quad c = 12 \text{ ppm.} \\ \lambda &\simeq 110 \text{ Å} \quad \text{pour} \quad c = 20 \text{ ppm.} \\ \lambda &\simeq 30 \text{ Å} \quad \text{pour} \quad c = 43 \text{ ppm.} \end{aligned} \tag{57}$$

Pour évaluer l'effet de cette diffusion sur l'homogénéisation spatiale de l'aimantation nucléaire, comparons le volume moyen par impureté V au volume V_λ inclus dans une sphère de rayon λ . Il vient :

$$\begin{aligned} \frac{V_\lambda}{V} &\simeq 10 \quad \text{pour} \quad c = 12 \text{ ppm ou } c = 20 \text{ ppm} \\ \frac{V_\lambda}{V} &\simeq 0{,}5 \quad \text{pour} \quad c = 43 \text{ ppm} \end{aligned} \tag{58}$$

Ces valeurs nous indiquent que la diffusion de spin, bien que rapide vis à vis de la relaxation locale de chaque impureté, ne permet pas d'homogénéiser l'aimantation nucléaire sur des distances supérieures à quelques fois la distance moyenne entre impuretés. Si elle était beaucoup plus efficace, la diffusion de spin aurait bien entendu pour effet de rendre à nouveau la relaxation nucléaire exponentielle.

Afin de simplifier l'intégration de (55), nous allons d'une part supposer que la relaxation nucléaire s'opère de façon indépendante dans tout volume $\overline{V}$ entourant chaque impureté, d'autre part admettre que dans chaque $\overline{V}$ la relaxation est exponentielle. La première hypothèse n'est justifiée suivant (58) que pour c = 43 ppm, elle n'est cependant pas très erronnée pour les autres concentrations. La seconde n'est valable que si $n_b c$ ou $n_\beta c$, suivant le régime de relaxation, est très inférieur à l'unité (la valeur maximale que peut prendre $n_b c$ est de 0,15 ; les évaluations faites en II.4.(2) donnent $n_\beta c < 0{,}2$) ce qui est vérifié expérimentalement. Dans ces conditions, l'intégration de (55) autour de l'impureté i conduit à :

$$\frac{\partial M_i(t)}{\partial t} = - \frac{M_i(t) - M_o}{T_{1i}} \tag{59}$$

où $T_{1i}^{-1} \propto \frac{c_i}{n_{b_i}}$ si $r_b > r_\beta$ et $T_{1i}^{-1} \propto c_i^{1/4}$ si $r_\beta > r_b$

En sommant les contributions de chaque sphère de volume $\overline{V}$, on trouve que l'évolution macroscopique de l'aimantation est décrite par la formule suivante:

$$M(t) = \sum_{i=1}^{N} \frac{M_i(t)}{N} = M_o \left[1 - \sum_{\lambda=1}^{N} \frac{\exp\left(-\frac{t}{T_{1i}}\right)}{N} \right] \qquad (60)$$

Nous avons, dans cette expression, supposé une aimantation initiale M(o) nulle.

En introduisant une distribution $P(T_1)$ des temps de relaxation T_{1i}, (60) s'écrit sous une forme intégrale :

$$M(t) = M_o \left[1 - \int_o^{\infty} P(T_1) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) dT_1 \right] \qquad (61)$$

La connaissance de la forme de relaxation expérimentale (fig. 6) nous permet par l'intermédiaire de (61) de remonter à la distribution $P(T_1)$. Pour simplifier ce calcul, nous allons décrire la relaxation macroscopique du régime de basse température par la forme simplifiée suivante qui possède les mêmes caractéristiques asymptotiques que (33) :

$$M(t) = M_o \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{1K}}\right) \exp\left(a - \sqrt{t/\tau + a^2}\right) \right] \qquad (62)$$

Le paramètre a remplace ici la quantité $n_o c$ de Mac Henry et al. et sert à représenter l'arrondi de la relaxation observé aux temps courts (fig. 6).

1. Etude de la distribution $P(T_1)$.

Dans le cadre des hypothèses formulées au paragraphe précédent, nous pouvons accéder à la distribution $P(T_1)$ et en déduire ses caractéristiques essentielles. Introduisons d'abord le mécanisme de Korringa dans (61), puis identifions avec (62) . Remarquant que la résolution de l'équation intégrale (61) se ramène à la recherche de la transformée de Laplace inverse de (62), nous obtenons :

$$P(T_1) = \frac{\exp a}{2\sqrt{\pi \tau T_1}} \exp\left[-\frac{a^2 \tau}{T_1} - \frac{T_1}{4\tau} \right] \qquad (63)$$

Le maximum de la distribution normalisée se situe à :

$$T_{1M} = \tau \left(\sqrt{1 + 4a^2} - 1 \right) \qquad (64)$$

et sa valeur moyenne à :

$$\overline{T_1} = 2\tau (1 + a) \qquad (65)$$

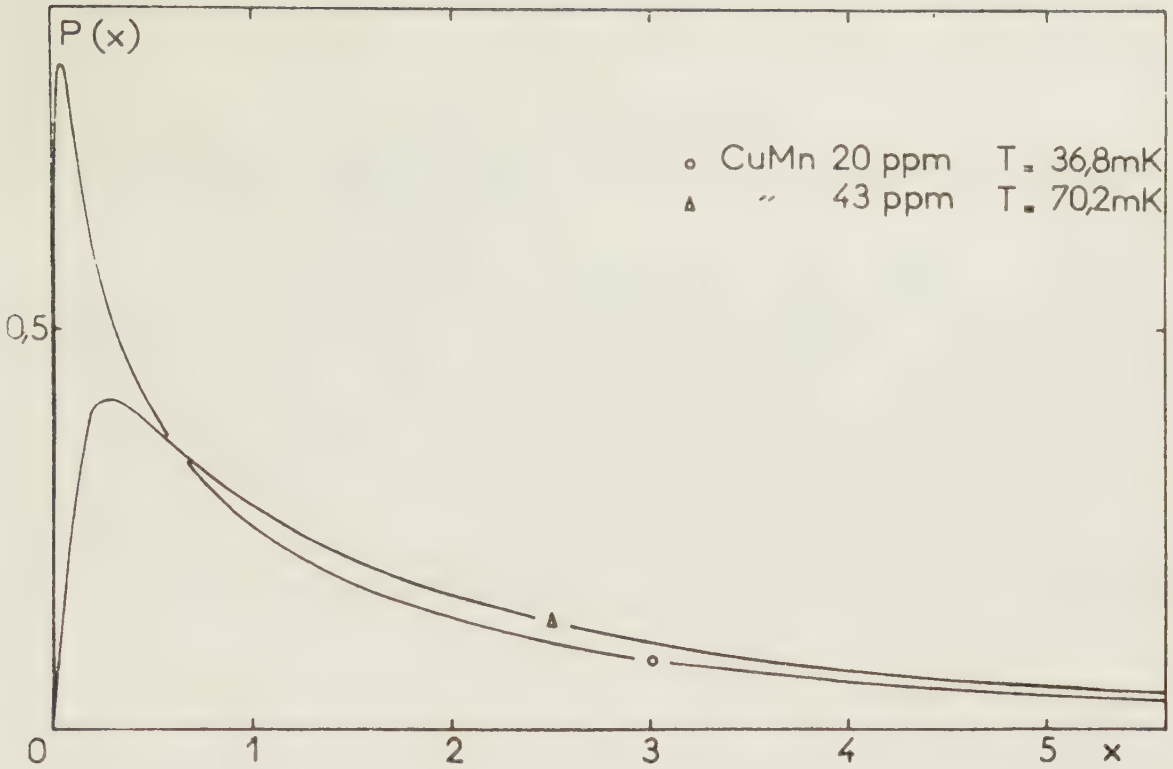


Fig.12- Distributions des temps de relaxation correspondant aux formes de recroissance d'aimantation portées en figure 6. La variable X est définie par : $X = T_1/\tau$.

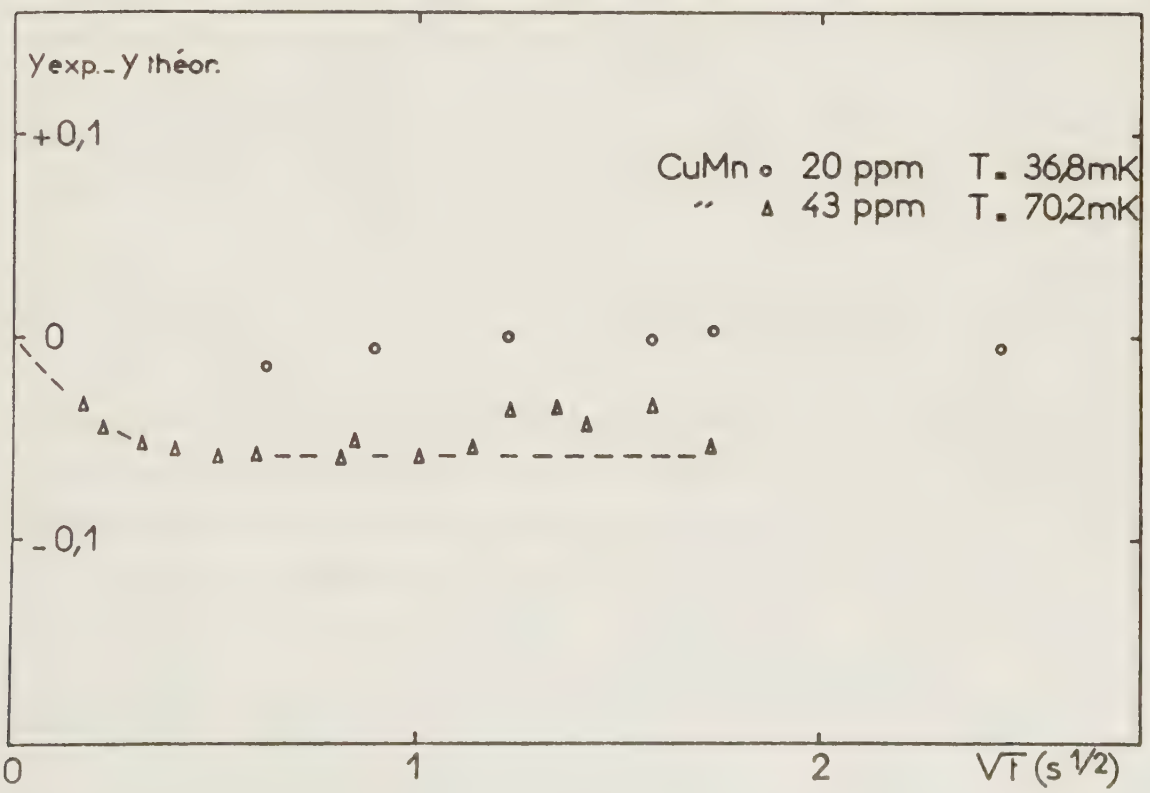


Fig.13- Ecart entre la forme de relaxation observée à basse température et celle que l'on obtient en introduisant les valeurs (66) des paramètres a et τ dans l'équation de relaxation (62).

Un lissage graphique des courbes de relaxation portées en figure 6 conduit à :

$$\text{①}\quad \left.\begin{array}{l} a = 0{,}18 \\ \tau = 2{,}42\ (s) \end{array}\right\} \qquad c = 20\ \text{ppm}, \qquad T = 36{,}8\ \text{mK}$$

$$\text{②}\quad \left.\begin{array}{l} a = 0{,}41 \\ \tau = 0{,}24\ (s) \end{array}\right\} \qquad c = 43\ \text{ppm}, \qquad T = 70{,}2\ \text{mK} \qquad (66)$$

On en déduit (fig. 12) les distributions respectives $P(T_1)$ ainsi que les valeurs de T_{1M} et $\overline{T_1}$:

① $T_{1M} = 0{,}15\ (s)$; $\overline{T_1} = 5{,}71\ (s)$

② $T_{1M} = 0{,}07\ (s)$; $\overline{T_1} = 0{,}68\ (s)$

Nous avons porté en figure 13 l'écart $y = y_{exp} - y_{théor.}$ entre l'expérience et la relaxation (62) en y remplaçant a et τ par leurs valeurs déterminées en (66). On remarque pour ② une variation rapide de y aux temps courts qui se stabilise à $y = 0{,}06$ pour $t > 0{,}1$ s. On ne peut attribuer ce décalage à une erreur de détermination de la quantité $-\mathrm{Ln}(1 - \frac{M(o)}{M_o})$ que l'on évalue facilement à haute température et qui vaut pour $c = 43$ ppm :

$$-\mathrm{Ln}\left(1 - \frac{M(o)}{M_o}\right) = 0{,}2 \pm 0{,}01$$

La distribution qui s'accorde à l'expérience aux temps courts a donc, pour ce cas particulier, une variation bien plus abrupte, pour les valeurs de T_1 inférieures à T_{1M}, que celle qui résulte de la distribution $P(T_1)$ introduite en (63). Elle est mieux représentée par la forme fonctionnelle suivante :

$$P''(T_1) \propto \frac{\mathrm{Exp}\left[-\left(\frac{a^2\tau}{T_1}\right)^n - \frac{T_1}{4\tau}\right]}{\sqrt{T_1}} \qquad (67)$$

dans laquelle l'exposant n peut à la limite devenir très grand, ce qui conduit à un "cut off" défini par :

$$T_{1c} = a^2\tau \qquad (68)$$

Le paramètre a possède ainsi une grande importance car il détermine par (68) la valeur minimale de T_1.

La seconde caractéristique essentielle de la relaxation en régime de basse température est sa forme asymptotique en $\exp\left(-\sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)$; cette forme impose à la distribution $P(T_1)$ une dépendance en $\exp\left(-\frac{T_1}{4\tau}\right)$. On peut donc chercher d'autres distributions qui conduisent à cette même forme asymptotique de relaxation. Les deux distributions les plus proches de (63) s'écrivent :

$$P_1(T_1) \propto \exp\left(-\frac{a^2\tau}{T_1} - \frac{T_1}{4\tau}\right) \qquad (69)$$

$$P_2(T_1) \propto \frac{1}{T_1} \exp\left(-\frac{a^2\tau}{T_1} - \frac{T_1}{4\tau}\right) \qquad (70)$$

par l'intermédiaire de (62) on trouve pour ces deux distributions une relaxation en :

$$-\mathrm{Ln}\left(1 - \frac{M(t)}{M_o}\right) = c^{te} + \mathrm{Ln}\left[\sqrt{a^2 + \frac{t}{\tau}}\; K_1\left(\sqrt{a^2 + \frac{t}{\tau}}\right)\right] \quad \text{pour } P_1(T_1) \qquad (71)$$

$$-\mathrm{Ln}\left(1 - \frac{M(t)}{M_o}\right) = c^{te} + \mathrm{Ln}\left[K_o\left(\sqrt{a^2 + \frac{t}{\tau}}\right)\right] \quad \text{pour } P_2(T_1) \qquad (72)$$

où K_o et K_1 sont les fonctions de Bessel modifiées de deuxième espèce d'ordre zéro et un. Nous avons tracé, pour différentes valeurs du paramètre a (Fig. 14-15), les courbes de relaxation correspondant à (71) et (72). L'examen de ces courbes montre que seule la distribution $P_2(T_1)$ peut à la rigueur rendre compte de l'expérience pour certaines valeurs particulières du paramètre a ; cependant, nous observons une relaxation en $\exp\left(-\sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)$ pour des valeurs très différentes de ce paramètre; il est donc difficile de retenir ici la distribution $P_2(T_1)$. En associant les formes (70) et (67) on peut certainement trouver des relaxations très proches des formes expérimentales mais, à défaut d'interprétation physique sous-jacente, nous n'insisterons pas dans ce sens.

Avant de tirer les conséquences physiques de la forme et de la vitesse de relaxation obtenues à basse température, revenons à l'analyse du régime de relaxation intermédiaire en y incluant la notion d'inhomogénéité spatiale de relaxation d'impureté.

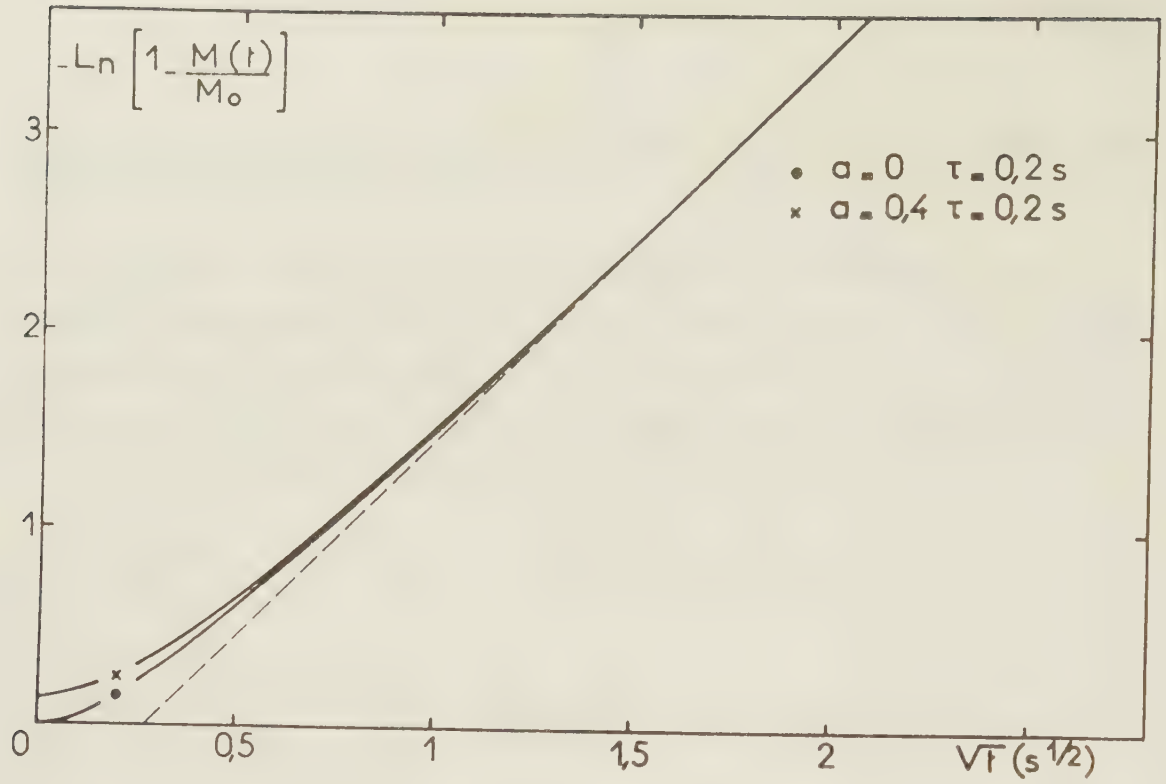


Fig.14- Allure de la relaxation obtenue pour une distribution des temps T_1 de la forme $P_1(T_1) \propto \mathrm{Exp}(-a^2\tau/T_1 - T_1/4\tau)$.

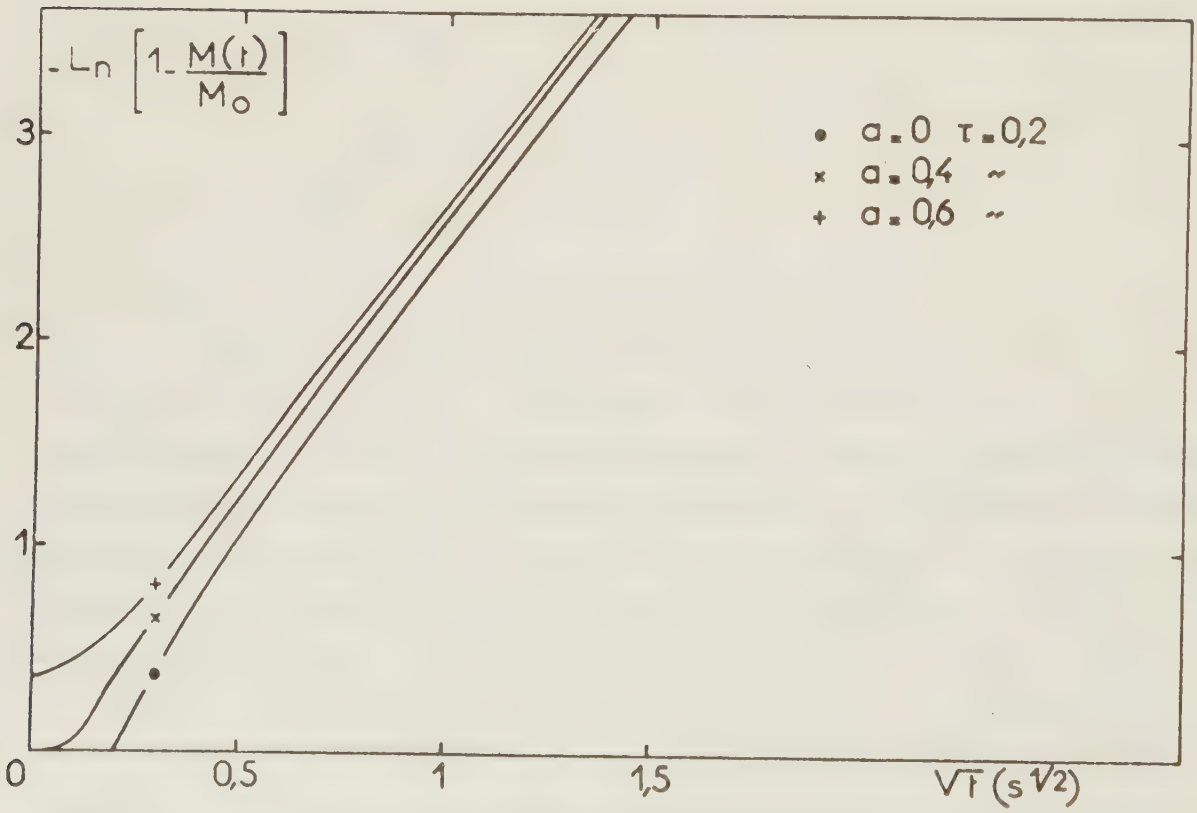


Fig.15- Allure de la relaxation obtenue pour une distribution des temps T_1 de la forme $P_2(T_1) \propto \mathrm{Exp}(-a^2\tau/T_1 - T_1/4\tau)/T_1$.

?. Distribution des temps de relaxation dans la zone de température intermédiaire.

L'allure de la recroissance de l'aimantation nucléaire n'est, dans le domaine de température intermédiaire, ni en exp $(-\frac{t}{T_{1imp}})$ ni en exp $(-\sqrt{\frac{t}{\tau}})$. Lors de la présentation du modèle "Gruyère", nous avons signalé que la forme de relaxation observée répond, à la précision des mesures, à l'équation (50):

$$M(t) - M_o = (M(o) - M_o)\left[A \exp(-\frac{t}{T_{1imp}}) + (1-A)\, P(t) \right] \exp\,(-\frac{t}{T_{1K}})$$

où $$P(t) = \exp\left\{ n_o c - n_o c \exp\left(-\frac{t}{\pi\tau(n_o c)^2}\right) - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\ \mathrm{Erf}\sqrt{\frac{t}{\pi\tau(n_o c)^2}} \right\}$$

Nous avons, par ailleurs, vérifié que le remplacement dans (50) de P(t) par l'expression simplifiée introduite en (62) ne modifie pas notablement le résultat du lissage numérique. Voyons en les conséquences sur la distribution $P(T_1)$. Un calcul analogue à celui qui a été mené de (59) à (62) aboutit à une nouvelle distribution $P'(T_1)$ qui se met sous la forme :

$$P'(T_1) = A\ \delta(T_1 - T_{1imp}) + (1-A)\ P(T_1) \qquad (73)$$

où $P(T_1)$ est une distribution normalisée qui répond à l'équation (63).

L'examen de l'équation (73) nous permet de déduire que, dans une proportion A des volumes $\overline{V}$ d'influence des impuretés définie en (28), le temps de relaxation spin-réseau est identique et égal à T_{1imp}. Par contre, dans une proportion 1-A de ces volumes, les temps de relaxation sont différents et répartis suivant une distribution $P(T_1)$ dont l'allure est identique à celle que nous obtenons pour le régime de basse température (63).

Pour être complet, signalons que nous avons également envisagé d'écrire la densité spectrale $J_i(\omega_n)$ des fluctuations d'une impureté i sous la forme additive :

$$J_i(\omega_n) = J_1(\omega_n) + J_{2,i}(\omega_n) \qquad (74)$$

où $J_1(\omega_n)$ est un terme dit homogène qui est indépendant de l'impureté considérée et $J_{2,i}(\omega_n)$ est un terme inhomogène variant suivant une distribution $P(j_2)$ d'une impureté à l'autre. En remontant à partir de la formulation (74) à l'évolution macroscopique (équations (59) à (62)) de l'aimantation, on trouve:

$$M(t) - M_o = (M(o) - M_o)\ \exp\,(-\frac{t}{T_{1imp}}) \int_o^\infty \exp(-\frac{t}{T_1})\ P_3(T_1)\ dT_1 \qquad (75)$$

si on admet que $P_3(T_1)$ est d'allure identique à (63), il vient :

$$M(t) - M_o = (M(o) - M_o) \exp\left(-\frac{t}{T_{1imp}}\right) \exp\left(a - \sqrt{\frac{t}{\tau} + a^2}\right) \qquad (76)$$

Une tentative de lissage des données expérimentales suivant (76) n'a pas donné de résultats satisfaisants et nous a amenés à rejeter l'hypothèse concrétisée par l'équation (74).

En conclusion, il semble bien que pour les températures intermédiaires (T_G à 7 T_G), on puisse considérer deux catégories d'impuretés. Les premières en proportion A ont un spectre de fluctuation identique; elles ne sont pas influencées par leur environnement autrement que pour les collisions électroniques. Les secondes en proportion (1-A) induisent des temps de relaxation différents, elles ont des densités spectrales $J(\omega_n)$ différentes. La variation linéaire en $\frac{c}{T}$ de la proportion de ces deux catégories d'impuretés demeure pour l'instant inexplicable.

Cependant, le point anguleux du paramètre A à une température que l'on peut définir comme la température de gel est un fait expérimental important ainsi que le bon accord numérique de cette température avec celle que l'on déduit pour la même gamme de concentrations, d'une grandeur statique telle que la susceptibilité initiale (11).

Abordons maintenant l'examen quantitatif des phénomènes observés. Notre analyse portera sur l'amplitude à la fréquence nucléaire de la densité spectrale $J(\omega_n)$ et a pour objectif, d'une part, de déterminer le temps de corrélation τ des spins électroniques et d'autre part, de tenter d'identifier le mécanisme responsable de la relaxation nucléaire.

3. Recherche du mécanisme responsable de la relaxation en régime d'interaction.

Pour rechercher le mécanisme responsable de la relaxation en régime d'interaction, nous débuterons par le calcul de la valeur du paramètre $\mathcal{C}$, qui entre dans les expressions (30) et (32) du temps de relaxation T_1, pour des valeurs typiques de T_1. Cette évaluation précisera quantitativement le fait, déjà mentionné, que la relaxation est très rapide dans la zone de verre de spins. Nous comparerons ensuite ces valeurs déduites de l'observation à celles fournies par les mécanismes BGS et longitudinal dipolaire.

Commençons donc par le calcul des valeurs de $\mathcal{C}$ qui correspondent à un temps de relaxation T_1 égal à la quantité τ, qui entre dans la relation

$\mathrm{Exp}\,(-\sqrt{t/\tau})$ limite asymptotique des formules (33) et (62). Ce choix $T_1 = \tau$ correspond à la définition d'un temps de relaxation typique au sens suivant: l'intégration numérique de la distribution $P(T_1)$ explicitée en (63), montre qu'environ un tiers des noyaux (37% pour a = 0,2, 32% pour a = 0,4) relaxent plus vite que τ ($T_1 < \tau$). En supposant pour tous les spins une sphère de diffusion à saturation, soit $n_b = 3600$, on trouve pour les points ① et ② :

$$\begin{aligned} &① \qquad \mathcal{C} = 6 \quad 10^{-40} \quad (\mathrm{cm}^6\ \mathrm{s}^{-1}) \\ &② \qquad \mathcal{C} = 2{,}8 \quad 10^{-39} \quad (\mathrm{cm}^6\ \mathrm{s}^{-1}) \end{aligned} \qquad (77)$$

et pour la plus basse température obtenue pour c = 12 ppm :

$$③ \qquad \mathcal{C} = 6{,}4 \quad 10^{-40} \quad (\mathrm{cm}^6\ \mathrm{s}^{-1})$$

On trouve de la même façon que pour les points ① et ③, 70% des spins nucléaires relaxent plus rapidement qu'en régime de spins libres; pour le point ②, on évalue cette proportion à plus de 95%.

Une évaluation numérique de (31) et (32) montre que pour ① et ③ la relaxation s'opère bien suivant un mode de diffusion rapide.

Dans le cas du point ②, les valeurs de $\mathcal{C}$ associées aux temps de relaxation T_1 plus courts que τ ($T_1 < \tau$) conduisent à une barrière de pseudopotentiel (31) telle que l'on passe en régime de diffusion limitée. Ce changement de régime affecte environ 30% des noyaux et a les deux conséquences suivantes: la première est de tasser la distribution des T_1 par rapport à la distribution des $\mathcal{C}$ puisque suivant (32) on a $T_1^{-1} \propto \mathcal{C}^{1/4}$; la seconde est de provoquer un accroissement en $\mathcal{C}^{3/4}$ de $n_\beta c$ et la condition $n_\beta c \ll 1$ qui sert d'hypothèse à ce modèle devient caduque. Pour le point ②, la relaxation macroscopique correspond donc à la superposition des trois régimes de diffusion ($n_\beta c \ll 1$; $n_\beta c \lesssim 1$; $n_\beta c > 1$), ce qui complique sérieusement l'interprétation des résultats.

En conclusion de ces évaluations numériques remarquons que, quel que soit le modèle considéré, la valeur de $\mathcal{C}$ que l'on déduit du régime de relaxation de basse température (54) et (77) est supérieure à la valeur maximale (53) que l'on obtient en régime de spins libres, particulièrement pour le point ② qui est caractéristique du régime observé en deçà de T_G pour c = 43 ppm. Pour tenter d'identifier le mécanisme responsable de la relaxation spin réseau en phase de verre de spins, évaluons pour le mécanisme de B.G.S., la valeur maximale de la quantité $\mathcal{C}_{BGS}$ dans nos conditions de champ magnétique extérieur.

En majorant dans (17) $\langle\{S^+(o)\ S^-(o)\}\rangle$ par sa valeur à bas champ $\frac{2}{3}S(S+1)$ et en prenant la valeur optimale de $\tau_2 = (\omega_e)^{-1} = 4{,}2\ 10^{-11}(rads^{-1})$ on trouve $(\mathcal{C}_{BGS})_{Max} = 2{,}3\ 10^{-40}\ (cm^6s^{-1})$.

On voit donc que pour une fonction de corrélation de $\langle\{S^+(t)\ S^-(o)\}\rangle$ exponentielle, le mécanisme de BGS, sous la forme sous laquelle il intervient à haute température, ne peut en aucun cas provoquer un taux de relaxation aussi rapide. Si le mécanisme de BGS ne peut rendre compte des résultats, il reste le mécanisme longitudinal dipolaire (en principe augmenté, mais d'une valeur très faible, du mécanisme pseudo-dipolaire). Evaluons la valeur maximale de $\mathcal{C}_{LD}$ en prenant la limite haute température de $\langle\{S_z^2(o)\}\rangle$ soit $\frac{S(S+1)}{3}$ et en prenant la valeur optimale de τ_1 soit $\tau_1 = (\omega_n)^{-1} = 10^{-7}(rads^{-1})$. Il vient $(\mathcal{C}_{LD})_{Max} \simeq 2{,}3\ 10^{-39}(cm^6s^{-1})$, valeur qui est plus en accord avec l'expérience que celle qui résulte du mécanisme de BGS. On peut aussi majorer $\langle\{S_z^2(o)\}\rangle$ par S^2 dans le cas de mouvements de renversement des spins électroniques, ce qui double cette dernière valeur.

L'expérience semble cependant indiquer (fig. 12) qu'il existe des valeurs de $\mathcal{C}$ allant jusqu'au moins $10^{-38}(cm^6s^{-1})$. Pour expliquer de telles valeurs de $\mathcal{C}$ il faut déformer le spectre, jusqu'ici Lorentzien, des fluctuations de cette catégorie d'impuretés. Ceci revient à supposer l'existence de modes collectifs locaux quasi persistants à fréquence basse. Si l'existence de ces quasi modes autour de ω_n, nécessaires pour augmenter l'efficacité du mécanisme LD, peut être plausible, elle paraît peu vraisemblable pour le mécanisme BGS qui réclame des fréquences voisines de ω_e. Précisons ce dernier point. La densité spectrale $J(\omega)$ définie par :

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S(t)\ S(o)\rangle\ e^{i\omega t}\ dt \qquad (78)$$

doit toujours obéir à la règle de somme :

$$\langle\{S^2(o)\}\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)\ d\omega \qquad (79)$$

Auquel cas, pour obtenir par le mécanisme de BGS des valeurs de $\mathcal{C}$ de l'ordre de $10^{-38}(cm^6\ s^{-1})$, il faut supposer que la valeur de $J_T(\omega)$ n'est différente de zéro que sur une bande de fréquence de largeur approximative $\frac{\omega_e}{25}$ et centrée à ω_e. Une telle hypothèse est bien peu plausible et implique des variations énormes du temps de relaxation nucléaire en fonction de la valeur du champ principal, variations que n'ont pas observées Mc Laughlin et Alloul (37) dont les expériences seront discutées plus loin. Sur ces bases et

dans l'état actuel de notre discussion, nous sommes conduits à écarter le mécanisme de BGS et les fluctuations rapides ($\tau^{-1} \gg 10^8$) caractéristiques du régime de spins libres.

A ce stade, il semblerait bien que la relaxation nucléaire du cuivre soit induite par un couplage dipolaire avec les fluctuations longitudinales des spins électroniques. Cependant, l'hypothèse implicite que nous avons admise pour toutes ces évaluations est que les axes de quantification des spins électroniques et nucléaires sont confondus. La réalité peut être toute autre; en effet, les courbes d'aimantation (fig. 2) prouvent que, pour les concentrations étudiées, il existe une proportion non négligeable de champs moléculaires internes H_M de l'ordre du champ appliqué H_o = 1330 Gauss. Il se peut donc que, même dans ce champ appliqué relativement important, certains groupes de spins électroniques soient soumis à des champs effectifs $\vec{He}$ ($\vec{He} = \vec{H_o} + \vec{H_M}$) dont les directions sont assez différentes de celle de H_o. On peut également supposer avec Tholence et Tournier (21) l'existence de domaines d'environ 250 impuretés orientés suivant les directions de leurs champs d'anisotropie. Il semble cependant (20) que, même pour la concentration la plus élevée étudiée ici, ces champs d'anisotropie soient faibles devant le champ appliqué H_o, et qu'en conséquence les domaines soient alignés dans le champ extérieur. Les spins nucléaires, quant à eux, sont toujours soumis à un champ effectif parallèle au champ Ho. Pour s'en convaincre il suffit de calculer la largeur et la distribution des champs hyperfins (fig. 1); on trouve : $\Delta = \frac{2}{\gamma_n T^*_{2imp}} < 5G$.

Voyons maintenant la conséquence de l'introduction d'un angle θ entre les axes de quantification des spins électroniques et nucléaires. On remarque alors que les fluctuations transverses des champs hyperfins - qui amènent au mécanisme de BGS - auxquelles sont soumis les noyaux dans leur propre système d'axes résultent de fluctuations longitudinales et transverses des impuretés. Le mécanisme de relaxation de BGS devient donc sensible par ce biais aux fluctuations à basse fréquence des impuretés d'une façon qui croît comme $\sin^2\theta$; la sensibilité aux fluctuations transverses décroît quant à elle comme $\cos^2\theta$.

Reprenons, suivant cette hypothèse, l'estimation de $(\mathcal{C}'_{Max})_{BGS}$; en ne s'intéressant qu'au terme de relaxation qui provient des fluctuations longitudinales de l'impureté on trouve :

$$(\mathcal{C}'_{Max})_{BGS} \simeq (\mathcal{C}_{Max})_{BGS} \frac{\omega_e}{2\omega_n} \sin^2\theta . \qquad (80)$$

d'où l'on tire pour $\theta = \frac{\pi}{2}$, $(\mathcal{C}'_{Max})_{BGS} = 3\ 10^{-37}\ (cm^6\ s^{-1})$. Nous déduisons

donc de (80) que si le temps τ_1 de fluctuation longitudinal des impuretés est en moyenne de l'ordre de 10^{-5}(s) à 10^{-9}(s) il ne se pose plus de problème quant à la vitesse de la relaxation nucléaire, pourvu que l'angle moyen θ ne soit pas trop faible.

Les données expérimentales manquent pour confirmer la validité de cette hypothèse. Par ailleurs, l'introduction de l'angle θ ne facilite pas l'interprétation de nos résultats puisqu'il faut dans ce dernier cas envisager, en plus de la distribution des temps de corrélation τ , une distribution de ces angles θ.

En conclusion de ces estimations, on peut de toute manière déclarer que - quelle que soit la validité de ce dernier modèle - l'explication de nos résultats, en deçà de la température de gel, nécessite des temps caractéristiques de fluctuations des impuretés de l'ordre de 10^{-7}(s). Ces temps sont relativement longs comparés à la vitesse de fluctuation des spins libres (43). Il nous faut donc considérer maintenant l'origine de ce ralentissement; il nous restera ensuite à comparer ces déductions expérimentales aux résultats d'autres expériences pouvant donner des informations sur la dynamique des verres de spins (dépolarisation des muons, effet Mössbauer).

II.7. INVESTIGATIONS THEORIQUES SUR LES MOUVEMENTS DES SPINS EN INTERACTIONS ET COMPARAISON AVEC LES AUTRES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Dans le modèle communément admis pour les verres de spins, les impuretés se trouvent figées dans leur champ local pour $T \leqslant T_G$. Il est bien évident que cette hypothèse est en totale contradiction avec nos mesures de relaxation nucléaire, puisque celles-ci démontrent l'existence d'une densité spectrale importante à la fréquence nucléaire ($\omega_n \simeq 10^7$ rad s^{-1}). Nos expériences prouvent que la transition de gel provoque pour nos concentrations une diminution de deux à trois ordres de grandeur du rythme des fluctuations des impuretés. Ces expériences soulignent l'importance de la dynamique des spins dans la zone gelée, dynamique qui doit entrer en ligne de compte dans un modèle réaliste de verres de spins. Dans ce contexte, J. Seiden (45) a proposé un modèle décrivant une situation de champ extérieur nul, où il prend en compte les corrélations à courte distance entre impuretés. Ce modèle l'amène à considérer deux types de mouvements de spins; les premiers exécutés par des spins libres, les seconds par des spins dits "gelés". Nous allons en 1) décrire plus en détail les principales hypothèses et implications de cette théorie.

1. Le modèle de J. Seiden.

Pour définir le modèle de J. Seiden, considérons une impureté soumise à un champ moléculaire H_M très supérieur à Δ , largeur de la distribution $P(H_M)$ introduite en (8). Une telle situation implique en général la présence d'une seconde impureté à une distance très inférieure à la distance moyenne entre impuretés. Le renversement dans H_M d'un seul des spins coûte une énergie bien plus élevée que le retournement simultané des deux spins antiparallèles voisins ("flip flop").

J. Seiden fait l'hypothèse que les deux types de mouvements qui viennent d'être considérés existent dans un verre de spinsen une proportion qui évolue avec la température . Les mouvements individuels correspondent à des spins libres, les mouvements de paires à des spins dits "gelés". Les spins libres sont suivant (11) (modèle d'Edwards et Anderson) en proportion (1-q) et contribuent à la susceptibilité macroscopique initiale de l'alliage. Les spins "gelés", en proportion q, ne contribuent pas à cette susceptibilité, ils sont donc associés par paires antiparallèles ou quadruplets .... Une seconde hypothèse est que le système d'impuretés est fermé, c'est-à-dire que les électrons de conduction ne sont pris en compte que comme porteurs de l'interaction RKKY.

Au lieu de reprendre ici les calculs qui sont explicités en (45), je préfère revenir sur les principales étapes du raisonnement, ce qui me permettra de définir les implications de ce modèle. Le point de départ de ce calcul consiste à admettre que les deux types de mouvements (mouvements individuels et mouvements de paires) contribuent, à toute température T inférieure à la température de gel, de manière additive à la densité spectrale $J(\omega,T)$ des fluctuations de tout spin d'impureté.$J(\omega, T)$ s'écrit donc sous la forme suivante :

$$J(\omega, T) = \left(1 - q(T)\right) J_{\ell}(\omega,T) + q(T)\ J_g(\omega, T) \qquad (81)$$

- $J_{\ell}(\omega,T)$ est la densité spectrale des mouvements libres, $J_g(\omega, T)$ celle des mouvements de paires .Remarquons que (81) est semblable à (74). En appliquant le théorème de fluctuation-dissipation (18), $J_\alpha(\omega, T)$ ($\alpha = \ell$ ou g) s'écrit dans la limite où $\hbar\omega \ll k_B T$:

$$J_\alpha(\omega,T) = \frac{3 k_B T}{\pi (g\mu_B)^2} \frac{\chi''_\alpha(\omega,T)}{\omega} P_\alpha(\omega,T) \qquad (82)$$

où $P_\alpha(\omega, T)$ est la distribution normalisée des différences d'énergies $\hbar\omega$

accessibles par retournement de spins individuels ou de paires d'impuretés premières voisines. Afin d'évaluer (81), il faut donc essentiellement calculer les distributions des niveaux d'énergie $P_\alpha(\omega, T)$. Pour $\alpha = \ell$, cette quantité correspond à la distribution normalisée $P(H_M, T)$ des champs moléculaires aux sites des impuretés encore libres à la température T et pour $\alpha = g$, à la distribution normalisée $P\left[H_M, R(T,c)\right]$ des différences de champs moléculaires aux sites de deux impuretés premières voisines et distantes d'une longueur inférieure à $R(T,c)$.

Afin de calculer ces deux distributions, il faut déterminer la longueur $R(T,c)$ et pour ce faire revenir à une distinction spatiale entre spins libres et spins gelés. Des spins peuvent être considérés comme libres si leur énergie Zeeman $g\mu_B S H_M$ est inférieure à l'énergie thermique $k_B T$; on peut ainsi définir pour toute température $T < T_G$ la longueur $R(T,c)$ qui détermine la distance minimale entre une impureté libre et sa première voisine. Connaissant l'évolution en température de paramètre q cette distance $R(T,c)$ se déduit de la relation :

$$q(T) = \frac{\int_0^{R(T,c)} P(r)\, dr}{\int_0^{\infty} P(r)\, dr} \qquad (83)$$

où $P(r)$ est la distribution normalisée des distances entre premiers voisins et s'exprime (42) (en négligeant le fait que les sites cristallins sont discrets ce qui est licite pour c très petit) :

$$P(r) = 4\pi r^2 Nc \quad \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 Nc\right) \qquad (84)$$

Nous sommes maintenant en mesure de déterminer les probabilités $P_\ell(\omega, T)$ et $P_g(\omega, T)$; intéressons-nous d'abord aux spins libres.

a) Les spins libres.

Le calcul de $P_\ell(\omega, T)$ se fait en évaluant, par la méthode de Margenau (46) , la distribution $P(H_M, T)$ des champs moléculaires au site d'un spin libre, c'est-à-dire en excluant tous les autres spins d'une sphère de rayon $R(T,c)$. On voit immédiatement que $P(H_M, T)$ évolue entre les deux limites :

$P(H_M, T) = P(H_M)$ à $T = T_G$ puisque $q = 0$.

$P(H_M, T) = \delta(H_M)$ à $T \ll T_G$ puisque $q = 1$

Mac Henry et al (30) ont calculé le temps de corrélation τ_{int} des

renversements de spins individuels pour une situation qui correspond à la distribution $P(H_M)$. Une application numérique de leur résultat donne pour CuMn :

$$(\tau_{int})^{-1} = 2\ 10^{14}\ c \qquad (85)$$

soit $\tau_{int} = 2{,}5\ 10^{-10}$(s) pour c = 20 ppm.

Si donc on abaisse la température en deçà de T_G, le temps de corrélation τ des spins encore libres se rallonge, ce qui provoque une augmentation de $J_\ell(\omega, T)$ pour les fréquences telles que $\omega\tau < 1$. Ce ralentissement va dans le sens souhaité; cependant ces fluctuations très lentes par rapport à τ_{int} ne concernent qu'une proportion négligeable des spins ($q \simeq 1$); les mouvements lents de spins libres n'ont donc que peu de poids dans l'expression (76) de la densité spectrale $J(\omega, T)$. Venons-en maintenant à l'étude des mouvements de paires.

b) Les spins "gelés"

Le calcul de $J_g(\omega, T)$ s'effectue en sommant les contributions des mouvements de "flip flop" d'impuretés premières voisines et distantes d'une longueur inférieure à R(T,c). Le problème revient donc à calculer la distribution $P(H_M,r)$ des différences de champ moléculaires aux sites d'impuretés distantes d'une longueur r. Nous avons effectué ce calcul dans une situation de champ nul et pour S = 1/2. Sans en donner le détail, résumons les informations que nous en tirons. La forme de $P(H_M,r)$ est non lorentzienne. Sa largeur est fonction croissante de façon sensiblement linéaire de r; elle devient approximativement égale à celle de $P(H_M)$ (calculée dans les mêmes conditions) pour $r \simeq 1{,}5\ r_p$ où r_p est la distance moyenne entre premiers voisins :

$$r_p = \int_0^\infty r\ P(r)\ dr \qquad (86)$$

En conclusion, il apparaît clairement que les temps de corrélation des mouvements de paires ne sont très supérieurs à τ_{int} (85) que pour des distances R(T,c) très inférieures à r_p. Ceci correspond suivant (83) à une valeur très faible de q et donc selon Edwards et Anderson (19) à des températures très proches de T_G. La contribution des spins "gelés" à la densité spectrale est suivant (81) de la forme $q(T)\ J_g(\omega, T)$; ce terme ne modifie que très légèrement le spectre de fréquence calculé par Mac Henry et al (30) qui se traduit par la valeur du temps de corrélation τ_{int} et qui résulte de la seule prise en compte des mouvements individuels. Ce modèle ne peut donc, dans sa version

présente, rendre compte de l'expérience qui nécessite en-dessous de T_G des temps de corrélation supérieurs à $10^2 \tau_{int.}$. Selon J. Seiden, ce calcul amène à un résultat rigoureux si les deux hypothèses de départ sont vérifiées. Rappelons ces hypothèses : la première est que l'ordre du système est à courte distance, la seconde est que le comportement du système peut être décrit par l'hamiltonien d'échange :

$$\mathcal{H} = \sum_{i \neq j} K_{ij} \quad \vec{S_i} \cdot \vec{S_j} \qquad (87)$$

Si donc, le résultat de ce calcul ne correspond pas à l'expérience, l'une au moins de ces hypothèses n'est pas vérifiée. Dans le premier cas, il faut envisager l'existence de modes collectifs du type mouvements de domaines; dans le second cas, il faut faire appel de manière explicite aux électrons de conduction. Les recherches de J. Seiden vont actuellement dans ce sens.

Cette tentative d'explication théorique de nos résultats n'a pas eu le succès escompté; il nous reste maintenant à les comparer aux autres données expérimentales susceptibles d'apporter des informations relatives à la dynamique des verres de spins.

2. Comparaison de nos résultats avec les autres données expérimentales : dépolarisation de muons, effet Mössbauer.

Avant de tirer les enseignements des autres expériences, résumons notre position définie au paragraphe précédent sur la dynamique des verres de spins. Ou bien les axes de quantification des spins électroniques et nucléaires sont partout confondus, alors le mécanisme responsable de la relaxation des noyaux de cuivre est du type longitudinal dipolaire, ce qui implique d'une part des temps de corrélation de 10^{-7} s et d'autre part une forme non lorentzienne du spectre des fluctuations pour certaines catégories d'impuretés. Ou bien, il existe une distribution d'angles θ entre les axes de quantification des spins électroniques et nucléaires, alors le mécanisme de BGS devient bien plus efficace. On peut admettre en conséquence des temps de corrélation sur une plage maximale allant de 10^{-5} s à 10^{-9} s (l'extension de la gamme de dispersion des temps de corrélation est fonction de la valeur moyenne de l'angle θ; l'évaluation qui vient d'être donnée correspond à $\theta = \frac{\pi}{2}$).

Trois types d'expériences dont on peut tirer des informations sur la dynamique des verres de spins ont été effectuées à ce jour. Les expériences les plus anciennes sont relatives à l'effet Mössbauer (44) et ont été principalement menées sur les systèmes AuFe et CuFe . Les deux autres types

d'expériences sont beaucoup plus récents. Il s'agit d'une part de l'étude de la dépolarisation de muons implantés dans deux alliages, l'un de AuFe (c = 1,5 %) l'autre de CuMn (c = 0,7 %) (ce travail a été publié en Janvier 1976 (43)), d'autre part de l'étude par RMN sur la matrice d'alliages de CuMn (c = 0,1 , 0,15, 0,4 %) effectuée à Orsay par Mac Laughlin et H. Alloul et publiée en mai 1976 (37)).

Revenons brièvement sur le principe des deux premiers types d'expériences; nous pourrons ensuite en déduire les informations qu'elles peuvent nous apporter sur la dynamique des verres de spins.

a) L'effet Mössbauer.

L'effet Mössbauer est une méthode d'observation des champs hyperfins aux sites des noyaux radioactifs (^{57}Fe par exemple) présents dans les matrices non magnétiques. Bien que considérée le plus souvent du point de vue statique, cette méthode donne également des informations sur la dynamique des impuretés (Fe dans le cas présent) par l'intermédiaire de la durée de vie de l'état nucléaire excité (10^{-7} s pour ^{57} Fe). Le spectre des rayons gamma obtenu par effet Mössbauer dépend en effet de la vitesse de fluctuation du champ hyperfin par rapport à la durée de vie du niveau excité. Si les mouvements des spins électroniques sont très rapides devant 10^{-7} s, le spectre Mössbauer se compose d'une raie unique à la fréquence centrale du rayonnement nucléaire (au déplacement isomérique près). La longueur de cette raie dépend d'abord de la largeur naturelle de l'émission gamma, ensuite d'effets quadrupolaires et de l'étalement du déplacement isomérique dû à l'inhomogénéité de l'environnement chimique de chaque atome de fer(48) . Le champ hyperfin qui suit les mouvements électroniques est complètement moyenné à une valeur nulle dans le temps de vie moyen de l'état excité de ^{57}Fe et ne contribue pas à la largeur de raie. Il en est de même pour ^{197}Au dans AuFe au-dessus de la température de gel (49). S'il apparaît une composante moyenne de l'aimantation électronique, le spectre Mössbauer est affecté par le champ hyperfin moyen qui en résulte (50). En particulier, si les mouvements des spins électroniques sont lents devant 10^{-7} s, le spectre Mössbauer du ^{57}Fe est en champ nul composé de six raies parfaitement résolues. Tel est le cas par exemple du système AuFe en deçà de la température de gel (44). Toutes les expériences effectuées sur ce type d'alliage indiquent donc que les mouvements des impuretés se ralentissent considérablement au passage du régime de spins libres au régime de verre de spins (fig. 16) et l'enseignement que nous en tirons - qui est sensiblement différent de la conclusion habituelle d'apparition de champs statiques - est, qu'à l'apparition des interactions, le temps de corrélation des fluctuations des impuretés devient supérieur au temps de vie du

niveau excité soit 10^{-7} s. Le spectre Mössbauer du ^{57}Fe dans l'alliage CuFe est, en deçà de la température de gel, sensiblement différent de celui du système AuFe ; il n'est en effet pas complètement résolu. Nous pensons que le comportement du CuMn s'apparente à celui du système AuFe , car beaucoup de leurs propriétés sont très voisines : aimantation, susceptibilité initiale, lois d'échelle, dépolarisation de muons .... Venons en maintenant à l'examen de l'expérience de dépolarisation de muons.

b) Dépolarisation des muons (43).

Nous allons décrire l'expérience de Murnick et al sur AuFe et CuMn Cette expérience consiste à implanter dans un alliage des muons polarisés qui se fixent dans la matrice en des positions intersticielles et de façon spatialement aléatoire. Leur durée de vie est de 2,2 μs et leur désintégration s'effectue avec émission d'un positron dans une direction qui est préférentiellement celle de leur spin. Le sens de polarisation des muons incidents est confondu avec l'axe du faisceau et un champ magnétique est appliqué sur l'alliage dans une direction perpendiculaire à celle du jet. Deux détecteurs de positrons sont placés l'un dans l'axe d'envoi des particules, l'autre le long d'un axe perpendiculaire au plan défini par le faisceau et le champ magnétique. Après injection des muons, les détecteurs reçoivent des positrons à un rythme qui est modulé à la fréquence gyromagnétique des muons. Une telle expérience donne des informations sur la distribution des champs locaux aux sites des muons. Il y a donc lieu de la rapprocher des mesures de précession libre effectuées par RMN sur la matrice et de revenir aux considérations déjà évoquées au paragraphe II.4.

Envisageons, de la même façon que pour l'effet Mössbauer, deux comportements dynamiques extrêmes des spins électroniques. Si le temps de corrélation des fluctuations des spins est petit devant $(\omega_\mu)^{-1}$, où ω_μ est la pulsation gyromagnétique des muons ($\omega_\mu = \gamma_\mu H_o$) - la pulsation ω_μ est comprise dans les expériences de Murnick et al entre $7{,}2\ 10^6$ rad/s et $1{,}6\ 10^8$ rad/s - , la largeur Δ de la distribution des champs locaux aux sites de ces particules, qui est lorentzienne pour une interaction en r^{-3}, est proportionnelle à $\overline{\langle S_z \rangle}$ (formulation du même type que (38)) et donc à l'aimantation de l'alliage (6) (34). Si par contre le temps de corrélation est grand par rapport à $(\omega_\mu)^{-1}$, Δ devient proportionnelle à $\overline{\langle |S_z| \rangle}$ (6). Ainsi, si les directions des spins sont réparties de manière spatialement isotrope, $\overline{\langle |S_z| \rangle} = \frac{S}{2}$ et la largeur Δ est moitié de celle que l'on obtiendrait si tous les spins étaient alignés le long du champ appliqué.

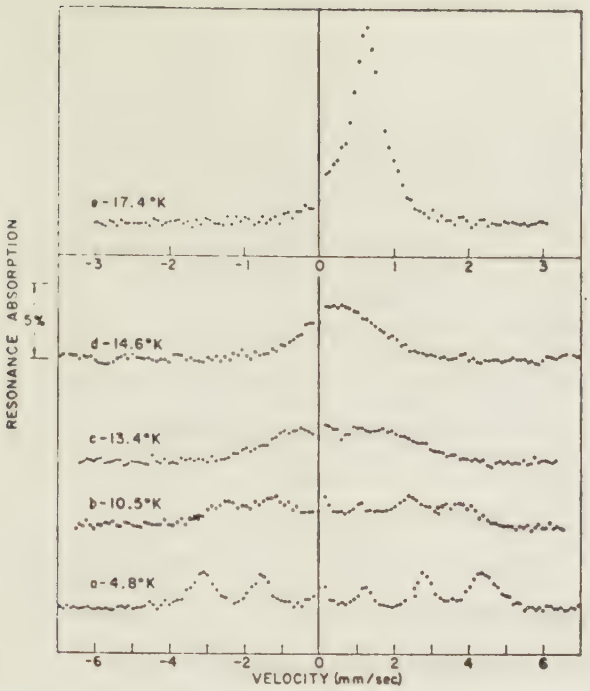
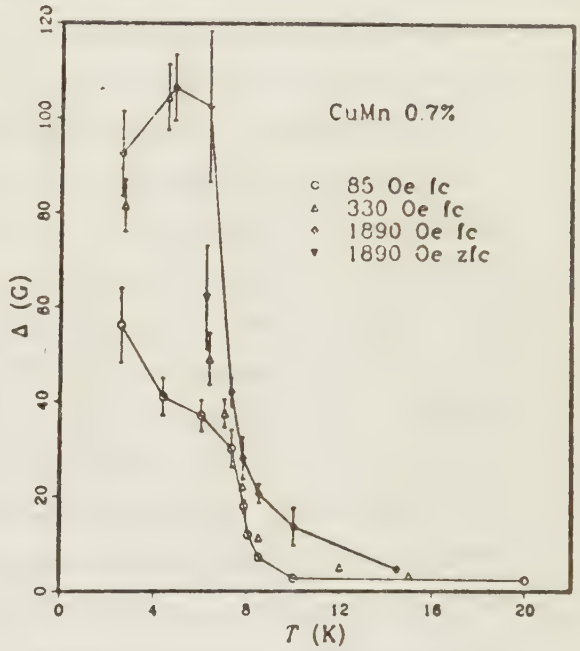


Fig.16- Spectre Mössbauer (44) d'un alliage AuFe (c = 1,7% - T_G = 13 K) à différentes températures. L'émetteur (^{57}Co dans Pd) est à température ambiante.



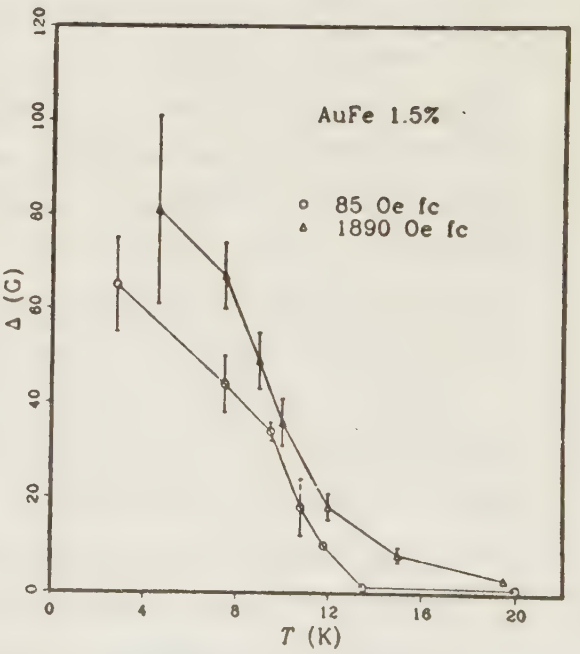


Fig.17- Taux de dépolarisation des muons transcrit en largeur Δ de la distribution des champs dipolaires aux sites de ces particules. La transition brutale au voisinage de T_G (7,7 K pour CuMn, 11,6 K pour AuFe) traduit une modification de la dynamique des impuretés. Le symbole fc veut dire que le champ magnétique est appliqué sur l'échantillon avant de décroître la température en deçà de T_G. Le symbole zfc signifie que le champ magnétique est appliqué quand la température de l'échantillon est inférieure à T_G.

Les expériences de Murnick et al donnent les résultats suivants. A haute température, Δ est faible et due au couplage dipolaire des muons avec les noyaux de la matrice (le cuivre ou l'or). Au passage par la température de gel, la distribution des champs locaux devient brusquement plus large (fig. 17) . Ces auteurs interprètent ce phénomène en supposant un gel spatialement isotrope des spins électroniques aux températures inférieures à T_G. Leur hypothèse est étayée par les considérations suivantes. Le couplage entre impuretés et muons est de type dipolaire; aux hautes températures, les conditions expérimentales sont telles que l'aimantation de l'alliage est faible et, comme les mouvements des spins libres sont toujours très rapides devant $(\omega_\mu)^{-1}$, l'élargissement provoqué par le couplage avec les impuretés est inférieur à celui qui provient de l'interaction dipolaire avec les noyaux de la matrice. Aux températures inférieures à T_G, leurs résultats expérimentaux s'accordent, à la précision des mesures, avec un calcul de la largeur de la distribution des champs dipolaires électroniques effectué en prenant $\overline{\langle |S_z| \rangle} = \frac{S}{2}$ qui conduit à une largeur Δ de 84 G pour l'échantillon de CuMn (c = 0,7%) et de 71 G pour l'échantillon de AuFe (c = 1,5%). De notre point de vue, nous déduisons simplement qu'en régime de gel le temps de corrélation des fluctuations des spins électroniques devient lent devant $(\omega_\mu)^{-1}$. Ce résultat paraît en contradiction avec les mesures de largeur de raie de RMN sur la matrice effectuées sur CuMn par Mac Laughlin et al (37) dans des conditions d'expérience assez semblables : c = 0,1 à 0,4% ; H_o = 1,8 kG et 2,8 kG ; $\omega_n = 1{,}4\ 10^7$ à $2{,}1\ 10^7$ rad/s . Ces derniers ne distinguent en effet aucune modification de la largeur de raie du cuivre au passage par la température de gel, ce qui leur permet de supposer que les fluctuations des spins électroniques demeurent, en phase de verre de spins, très rapides devant 10^{-7} s. Nos conditions expérimentales ne nous permettent pas de prendre parti sur ce problème (fig. 1). L'aimantation de notre alliage est en effet suffisamment élevée à la température de gel pour rendre nos mesures de $T^*_{2\ imp}$ peu sensibles à un changement de régime de la dynamique des spins [passage de $\tau \gg (\omega_n)^{-1}$ à $\tau \ll (\omega_n)^{-1}$].

Si donc on en croit Mac Laughlin et al, le temps de corrélation des impuretés demeure court dans la zone de gel devant 10^{-7} s. Par contre, si on en croit les expériences d'effet Mössbauer et de dépolarisation de muons, ce temps varie brutalement au voisinage de T_G et devient long devant 10^{-7} s dans la zone d'ordre. Soulignons cependant que l'expérience de dépolarisation de muons effectuée à champ appliqué de 85 gauss (fig. 17) indique une transition moins brutale au passage par T_G. Ce fait peut signifier que le temps de corrélation des spins électroniques n'est plus dans ces conditions très court par rapport à $(\omega_\mu)^{-1}$, soit $[7{,}2\ 10^6$ rad/s$]^{-1}$, ce qui conduit à une estimation grossière

de ce temps de quelques 10^{-7} s. Ce résultat est comparable à la valeur que nous a communiquée R. Tournier (51) qui déduit son information de mesures de traînage de l'aimantation rémanente. Cette évaluation est également en bon accord avec les valeurs qui nous viennent des mesures de relaxation longitudinale de la matrice (II.6 (3)). Cette dernière comparaison va cependant à l'encontre des lois d'échelles qui selon J. Seiden (52) sont attendues pour la dynamique des verres de spin, ce qui permet de penser que l'origine des fluctuations est extérieure au système d'impuretés.

En conclusion, nos expériences contribuent par plusieurs aspects à la connaissance des verres de spins. Un premier aspect réside en la mise en évidence (fig. 9) d'une transition bien marquée à une température d'ordre qui est en très bon accord avec celle que l'on déduit des mesures de susceptibilité initiale. De plus, cette transition marquée existe même dans un champ magnétique extérieur dont l'amplitude est comparable à la largeur de la distribution des champs moléculaires internes. L'expérience montre par ailleurs que l'apparition d'interactions entre impuretés s'accompagne d'une modification importante de la forme de recroissance de l'aimantation macroscopique nucléaire de l'alliage. Que cette manifestation de l'état de verre de spins soit due à un blocage de la diffusion nucléaire de la matrice ou, comme nous le pensons, à une distribution des densités spectrales des fluctuations d'impuretés, elle représente un fait expérimental nouveau et important qui ne peut être observé qu'à faibles concentrations (37) et qui appartient donc au domaine des très basses températures. Enfin, l'étude de la relaxation spin-réseau permet de mettre en évidence la dynamique dans la phase de "gel" et ainsi de trouver une limite supérieure au temps de fluctuation moyen des spins électroniques ($\tau < 10^{-5}$ s). Ce résultat vient en complément des expériences d'effet Mössbauer et de dépolarisation de muons qui ne permettent que d'en déterminer la limite inférieure ($\tau > 10^{-7}$ s).

Il serait intéressant à l'avenir d'explorer par des mesures de largeur de raie de RMN le domaine des basses fréquences allant d'environ 0,1 MHz à 10 MHz et ce à des concentrations suffisamment élevées pour qu'au voisinage de la température de gel l'aimantation de l'alliage demeure très inférieure à l'aimantation à saturation. Ces expériences permettraient sans doute de lever la contradiction qui apparaît entre les résultats de Mac Laughlin et al (RMN) et ceux de Murnick et al (muons). Ces études peuvent être poursuivies dans une autre direction tout aussi prometteuse : la mesure de la vitesse de la relaxation spin-réseau en fonction du champ appliqué. Ce travail permettrait

d'une part d'acquérir des informations sur l'évolution en fréquence de la densité spectrale des fluctuations des impuretés, d'autre part de déterminer dans quelle mesure l'introduction hypothétique d'un angle θ entre les axes de quantification des spins électroniques et nucléaires est véritablement fondée.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre II

1. J. Friedel - Nuovo Cimento (Suppl.), 7, (1958), 287.

2. P.W. Anderson - Phys. Rev. 124, (1961), 41.

3. J. Kondo - Prog. Theor.Phys., 32, (1964), 37.

4. A.J. Heeger in Solid State Physics - F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Ed . Academic Press ,New York,(1969), 23, 1356.

5. M.A. Ruderman, C. Kittel - Phys. Rev., 96, (1954), 99.
   K. Yosida - Phys. Rev., 106, (1957), 893.

6. R.E. Walstedt, L.R. Walker - Phys.Rev., B 9, (1974), 4857.
   Thèse A. Blandin - Paris (1961).

7. H. Alloul, P. Bernier - J. Phys. F, Metal, 4,(1974), 870.

8. Magnetism, Vol. 5, Rado, Suhl - Ed. Academic Press, New York, (1973).

9. O. Laborde, P. Radhakisma - J. Phys.F, Metal, 3, (1973), 1731.
   A. Nakamura, N. Kinoshita - J. Phys. Soc. Japan, 27, (1969), 382.

10. J.E. Zimmerman, F.E. Hoare - J. Phys.Chem.Solids, 17, (1960), 52
    F.J. Du Chatenier, J.D. Nobel - Physica, 25, (1959), 969.
    " " - Physica, 32, (1966), 1097.

11. J.A. Careaga, B. Dreyfus, R. Tournier, L. Weil - Proc. of LT 10, Moscou (1966).
    E.C. Hirschkoff, O.G. Symko, J.C. Wheatley, J. Low Temp.Phys.,5,(1971),155.

12. O.S. Lutes, J.L. Schmidt - Phys. Rev., 125, (1962), 433.
    J.M. Franz, D.J. Sellmyer - Phys. Rev. B 8, (1973), 2083.
    Thèse Manhès, Grenoble, (1971).

13. A. Blandin, J. Friedel - J. Phys.Rad., 20, (1959), 161.

14. W. Marshall - Phys. Rev., 118,(1960), 1519.

15. M.W. Klein, R. Brout - Phys. Rev., 132, (1963), 2412.

16. J. Souletie , R. Tournier - J. Low Temp. Phys. 1, (1969), 95.

17. V. Cannella, J.A. Mydosh - Phys. Rev., B 6, (1972), 4220.

18. K. Adkins, N. Rivier - J. de Phys., 35,(1974), C_4, 237.

19. S.F. Edwards, P.W. Anderson - J. Phys. F, Metal, 5,(1975), 965 .

20. Thèse J.L. Tholence, Grenoble (1973).

21. J.L. Tholence, R. Tournier - J. de Phys., 35, (1974), C_4, 229.

22. "Les principes du magnétisme nucléaire". Chap. 8, A. Abragam, P.U.F., Paris, (1961).

23. H. Benoit, P.G. de Gennes, D. Silhouette - C.R.Ac.Sc., 256, (1963), 3841.

24. B. Giovannini, P. Pincus, G. Gladstone, A.J. Heeger - J. de Phys., (1971), C_1, 163.

25. B. Giovannini, A.J. Heeger - S.S.C., 7, (1969), 287.

26. N. Bloembergen - Physica, 15, (1949), 386.
E.R. Andrew, K.M. Swanson, B.R. Williams - Proc.Phys.Soc., 77, (1961), 36.
A.G. Redfield, W.N. Yu - Phys. Rev., 169, (1968), 443.

27. Thèse P. Bernier - Orsay, (1975).
P. Bernier, H. Alloul - (à paraître).

28. W.E. Blumberg - Phys. Rev., 119, (1960), 79.

29. P.G. de Gennes - J. Phys.Chem.Solids, 7, (1958), 345.

30. M.R. Mac Henry, B. Silbernagel, J.H. Wernick - Phys. Rev., B 5, (1972), 2958.

31. P. Bernier, H. Alloul - J. Phys. F, Metal, 3, (1973), 869.

32. H. Alloul, J. Darville, P. Bernier - J. Phys. F, Metal, 4, (1974), 2050.

33. "Les principes du magnétisme nucléaire". - Chap. 3, A. Abragam, P.U.F., Paris, (1961).

34. H. Alloul - J. Phys. F, Metal, 4, (1974), 1501.

35. U. El Hanany, D. Zamir - Phys. Rev., 183, (1968), 809.

36. A.I. Larkin, D.E. Khmel'nitskiĭ - Sov. Phys. JETP, 31, (1970), 958.

37. D.E. Mac Laughlin, H. Alloul - Phys. Rev. Lett., 36, (1976), 1158.

38. R.E. Behringer - J. Phys. Chem. Solids, 2, (1957), 209.

39. W. Götze, P. Schlottmann - S.S.C., 13, (1973), 17.

40. W. Götze, P. Wölfle - J. Low Temp. Phys., 5, (1971), 575.

41. D. Bloyet, P. Piéjus, E.J.A. Varoquaux, H. Alloul - Proc. 18th Ampère Congress - Nottingham (1974), 2, 363 - Ed. : Allen, Andrew, Bates.

H. Alloul, D. Bloyet, P. Piéjus, E. Varoquaux - Proc. LT 14, (1975), 3, 386, Ed. : M. Krusius, M. Vuorio - North Holland, American Elsevier.

42. J. Kopp - J. Phys. F, Metal, 3, (1973), 1994.

43. D.E. Murnick, A.T. Fiory, W.J. Kossler - Phys.Rev.Lett., 36, (1976), 100.

44. C.E. Violet, R.J. Borg - Phys. Rev., 149, (1966), 540.

45. J. Seiden - C.R.Ac.Sc., B 282, (1976), 293.

46. H. Margenau - Phys. Rev., 48, (1935), 755.

47. H. Alloul, P. Bernier - J. Phys. F, Metal, 4, (1974), 870.

48. M.S. Ridout - J. Phys. C., 2, (1969), 1258.

49. R.J. Borg, D.N. Pipkorn - J. Appl.Phys., 40, (1969), 1483.

50. W. Marshall, T.E. Cranshaw, C.E. Johnson, M.S. Ridout - Rev. Mod. Phys., 36, (1964), 399.

51. R. Tournier - Communication privée.

52. J. Seiden - C.R.Ac.Sc., B 281, (1975), 153.

Chapitre III

ELECTRONIQUE DU THERMOMETRE A RMN ET DISPOSITIFS CRYOGENIQUES ASSOCIES

III.1. INTRODUCTION

Comme indiqué dans le préambule, je consacre ce chapitre à la description de l'ensemble d'un appareillage conçu à l'origine pour la thermométrie par résonance magnétique nucléaire pulsée. L'objectif visé est d'atteindre une précision absolue globale de quelques 10^{-3} sur la température, en comparant les résultats de RMN obtenus pour différents métaux (Al,Cu,Pt). Je me suis donc attaqué à la construction d'un spectromètre permettant d'effectuer des mesures très précises d'amplitude des résonances. Cet appareil fonctionne à la fréquence fixe d'irradiation de 1,5 MHz et a été utilisé dans la gamme de température allant de 25 mK à 2K. Il a par la suite servi à l'étude de la résonance nucléaire du cuivre dans des alliages très dilués de CuMn.

J'insiste au long de ce chapitre sur deux facteurs essentiels quant à la précision du thermomètre. La stabilité à long terme de l'ensemble de cet appareillage - systèmes d'émission et de réception, champ magnétique directeur, régulateur de température - est le premier de ces facteurs. Le second consiste en la linéarité de l'ensemble de la chaîne de réception du spectromètre.

Après avoir donné un bref aperçu de la méthode de mesure, je décris, en première partie de ce chapitre, l'électronique du thermomètre : générateur pilote, chaînes d'émission et de réception, alimentation en champ principal. J'introduis également une méthode simple de détection des non-linéarités qui a grandement facilité la mise au point de ce spectromètre. Je consacre la seconde partie de ce chapitre à l'équipement cryogénique. De la même façon que pour l'électronique, j'insiste avec une attention toute particulière sur la stabilisation à long terme de la température de l'échantillon métallique étudié.

III.2. LE GENERATEUR PILOTE.

1. Description d'une séquence de mesure simple

La figure 1 représente le schéma par blocs du thermomètre; il se compose essentiellement d'un générateur pilote à la fréquence fixe de 1,5 MHz,

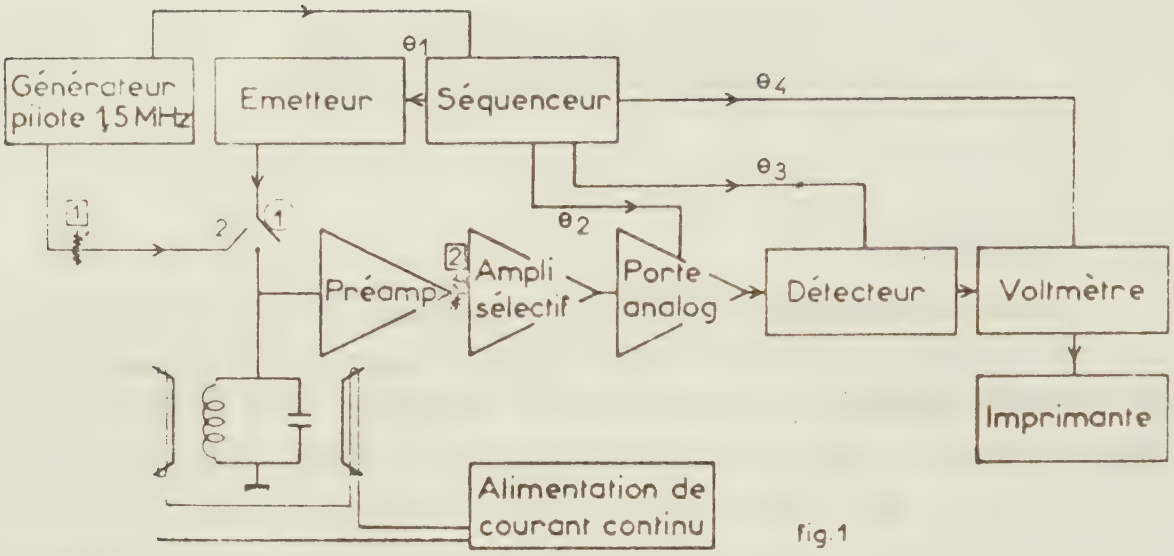


fig.1

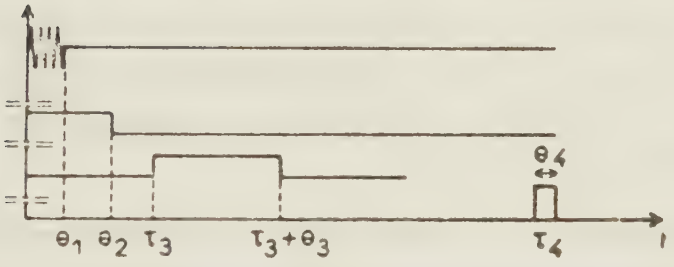


fig.2

Fig.1- La figure 1 représente un schéma par blocs du spectromètre . La figure 2 représente un diagramme des temps d'une séquence de mesure d'aimantation nucléaire.

d'un émetteur déclenché par un séquenceur, d'une chaîne de réception terminée par un détecteur et pilotée par ce même séquenceur et d'une alimentation stabilisée en courant qui, associée à un solénoïde supraconducteur, délivre le champ magnétique directeur. Ce schéma bloc et le diagramme des temps représenté en figure 2 vont nous servir à illustrer la description d'une séquence de mesure simple (voir paragr.III.5 .pour les séquences plus compliquées). Au temps t=0, ① étant fermé et ② ouvert, le séquenceur est déclenché manuellement par l'opérateur; il envoie une impulsion radiofréquence de durée θ_1 qui, amplifiée par l'émetteur, excite les spins nucléaires. Pendant ce temps, et jusqu'en θ_2, instant de disparition totale des effets parasites provoqués par l'impulsion d'émetteur, une seconde impulsion isole le détecteur. Au temps τ_3, il ne subsiste à l'entrée du détecteur qu'un signal provenant de la précession libre des spins nucléaires. Ce signal est détecté puis intégré pendant un temps θ_3. La tension intégrée est ensuite stockée jusqu'à sa lecture par un voltmètre digital déclenché par le séquenceur au temps τ_4. La mesure de la température est complétée par une seconde séquence du même type pour laquelle ① est ouvert et ② fermé. Cette seconde mesure sert à calibrer le gain de la chaîne de réception et ainsi à compenser toutes les dérives à long terme de l'appareillage électronique. Pour ceci, il faut cependant que l'amplitude du signal délivré par le générateur pilote soit rigoureusement stable. Ce générateur pilote est un élément primordial tant pour le thermomètre en tant que tel que pour la mise au point des autres éléments électroniques. Je commencerai donc par sa description.

2. Le générateur pilote

Le bloc diagramme du générateur pilote est donné en figure 3. Un oscillateur à quartz délivre une tension sinusoïdale stable en fréquence. Cette tension, amplifiée, filtrée puis détectée est comparée à une référence de tension continue. La tension obtenue en S et S' est donc stabilisée vis à vis de toutes les variations thermiques autres que celles du détecteur et de la référence (1 ou 2). Je dispose donc, suivant la position du commutateur ③ , de deux niveaux alternatifs dont la connaissance du rapport K_o est essentielle (III.4) pour une détermination rapide des non-linéarités des éléments de la chaîne de réception du thermomètre.

Nous allons décrire sommairement la circuiterie de ce générateur schématisée en figures 4,5,6,7. L'élément de base du générateur est un oscillateur commercial à quartz à 1,5 MHz (1) fonctionnant dans une enceinte thermostatée

à 40°C. Le dispositif fourni par le constructeur ne délivrant pas une tension suffisamment sinusoïdale pour nos besoins, j'ai donc modifié le schéma du type de Pierce initial en celui de la figure 4. Pour éviter toute distorsion à la température de fonctionnement de 40°C, et compte tenu de la variation en température des paramètres des transistors, ce montage est réglé pour n'entrer en oscillation qu'à 30°C.

L'amplificateur à contrôle de gain schématisé en figure 5 est un montage différentiel alimenté par une source de courant. Il attaque un amplificateur de puissance (figure 6) dont la tension maximale crête à crête de sortie sur charge de 50 Ω est de 15 V. à 1,5 MHz. Ce montage de puissance, que l'on retrouvera aussi dans le préamplificateur, sera étudié en détail au paragraphe III.3. Un filtre passe-bande améliore la pureté du signal de sortie. Le système de commutation à relais (2) correspond à l'interrupteur (2) de la figure 1. Nous avons apporté un grand soin à la réjection du système de commutation de sortie de ce générateur. Il est en effet important qu'aucun champ de radiofréquence ne réchauffe le système de spins nucléaires entre deux mesures de température (3); il faut donc que l'interrupteur (2) soit parfaitement ouvert en dehors des séquences de calibration. La fréquence de travail fait que les fuites de cet interrupteur sont purement capacitives. J'ai finalement obtenu, pour une disposition particulière du câblage de cette partie du circuit - pour des raisons de stabilité j'ai noyé cette partie du circuit dans de la cire - une réjection de 90 db.; ceci correspond, pour le niveau de sortie de 1,77 Veff disponible à la sortie du générateur, à un signal parasite sur le circuit de résonance de 2,2 μVeff. En pratique, le niveau de sortie de ce générateur est au minimum atténué de 16 dB, ce qui correspond à une tension résiduelle de 0,35 μV sur le circuit de résonance. Aussi a-t-il été inutile de doubler ce dispositif de commutation.

Le système de détection et de référence est schématisé à la figure 7. La stabilité de ce détecteur est de première importance. Le niveau de la tension alternative est lu à l'aide d'un comparateur de niveau rapide. Ce type de détecteur donne ici toute satisfaction parce qu'il travaille à des niveaux constants. Toutefois, ce n'est pas un détecteur linéaire en raison du courant d'appel du comparateur lors de la commutation et du phénomène d'avalanche à fort niveau détecté. La référence continue peut commuter entre deux niveaux correspondants aux positions H et B. Cette commutation n'agit que sur des composants passifs de haute stabilité - résistances à couches métalliques - on s'attend donc à obtenir un rapport K_o entre les deux niveaux alternatifs d'une très haute stabilité à long terme. L'ensemble des circuits de la figure 7 est soigneusement thermostaté à 60 ± 0, 1°C (4) afin d'éviter toute dérive du système de référence et de détection.

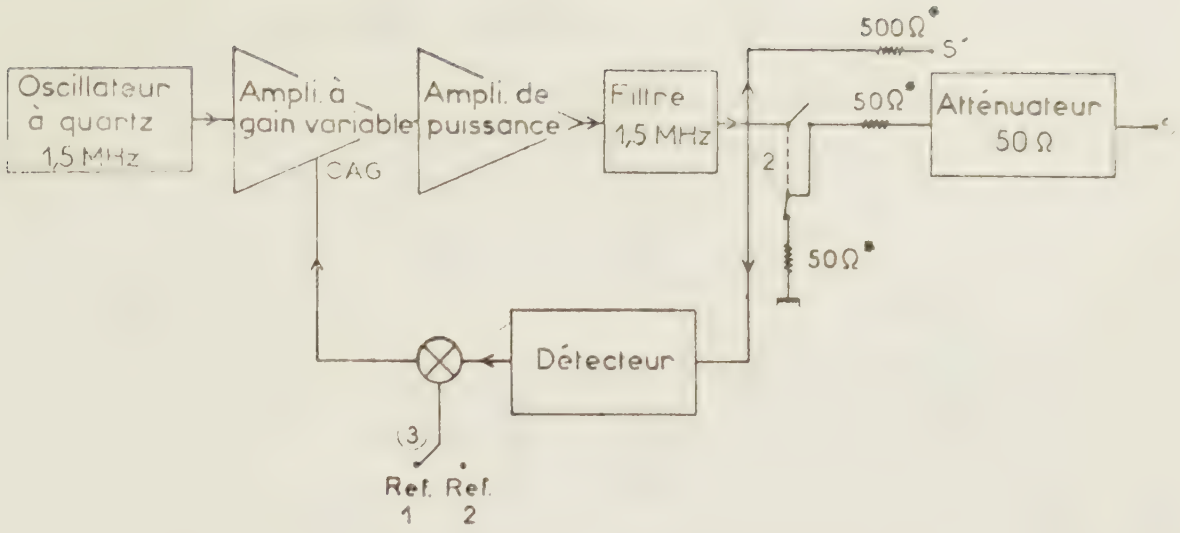


Fig.3- Schéma par blocs du générateur pilote. Le symbole * repère les résistances à couches métalliques de précision.

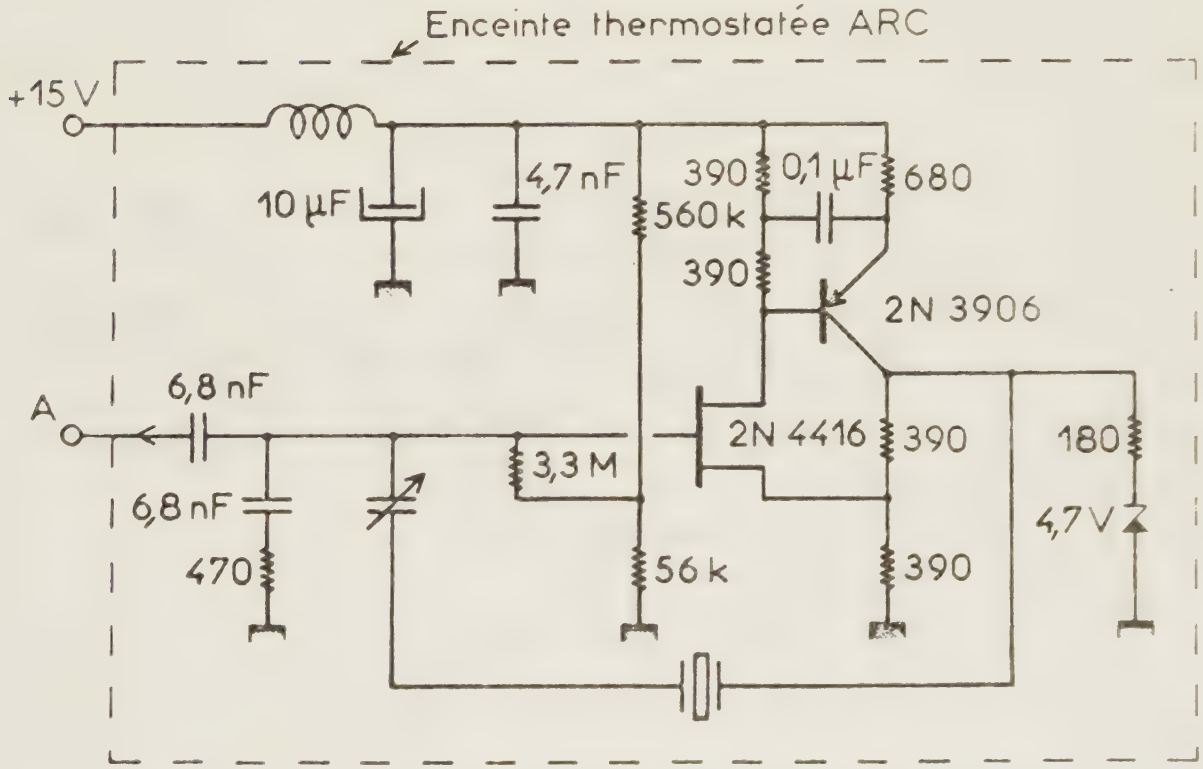


Fig.4- Schéma de l'oscillateur du générateur pilote. Ce circuit est placé dans une enceinte thermostatée à 40 ± 0,5 °c.

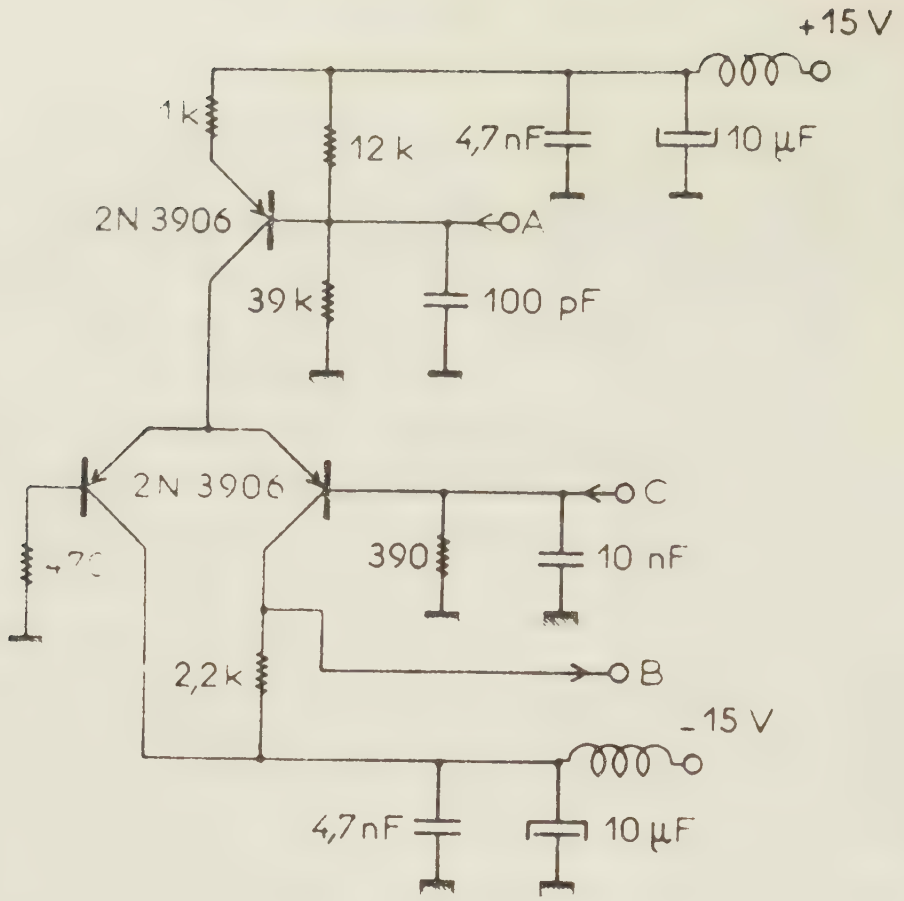


Fig.5- Amplificateur à contrôle de gain du générateur pilote.

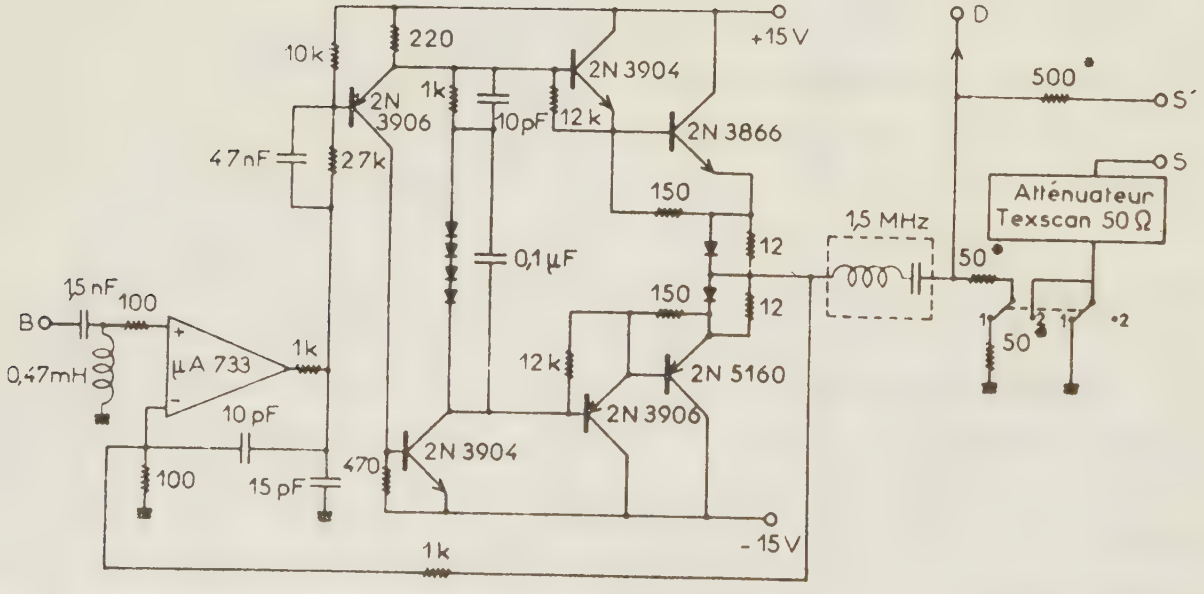


Fig.6- Amplificateur de puissance du générateur pilote. Le symbole ✱ repère les résistances à couches métalliques de précision.

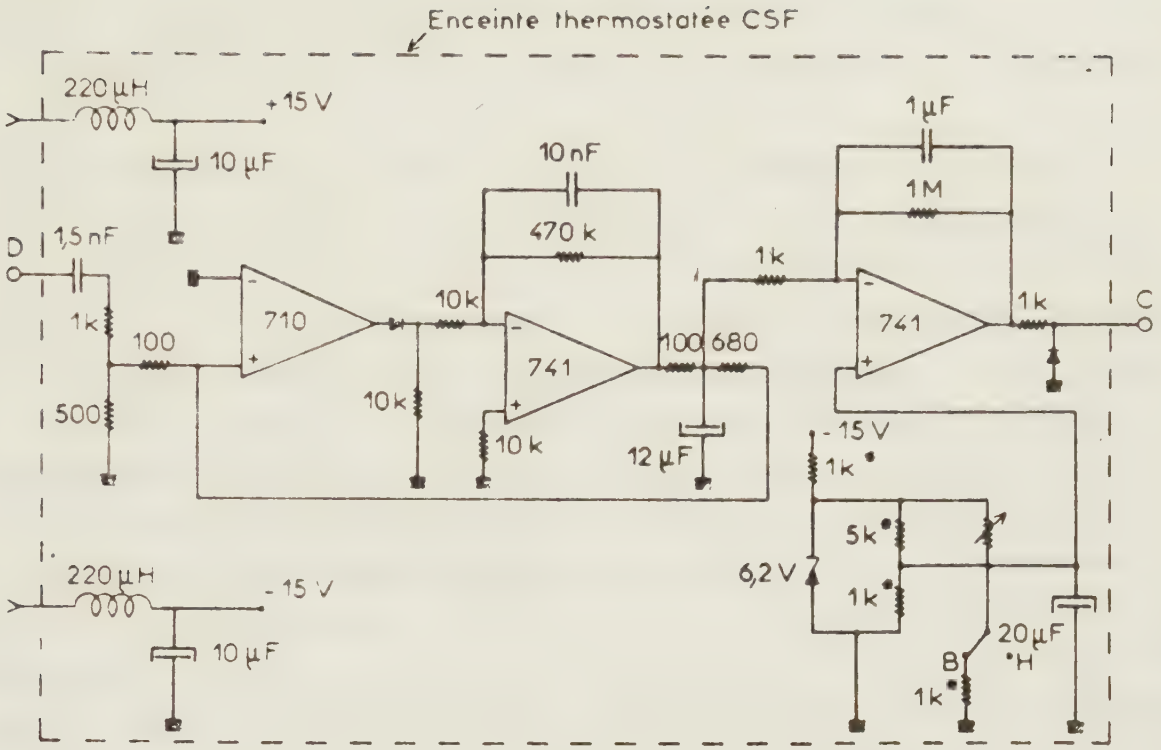


Fig.7- Circuits de référence, de comparaison et de détection du générateur pilote. Le symbole * repère les résistances à couches métalliques de précision. Ce circuit est placé dans une enceinte thermostatée à 60 $\pm$ 0,1 °C.

En effet ces dérives se répercutent en vraie grandeur sur la tension alternative de sortie.*

Une expérience de thermométrie pouvant se prolonger sur une période de 15 jours, il est important que la tension de sortie du générateur pilote soit stable, à la précision des mesures, sur tout cet intervalle de temps. Nous avons donc procédé à des vérifications de stabilité à long terme de ce système.

3. Calibration du rapport K_o; stabilité à long terme du générateur pilote

Ces deux types de mesure ont été effectués sur trois bolomètres de haute précision (5) de sensibilité 2V, 1V et 0,5V. Ces bolomètres, calibrés par référence à des étalons du National Bureau of Standards possèdent une précision certifiée de 2×10^{-4} à 1,5 MHz. La mesure consiste en une comparaison continu-alternatif à dissipation de puissance totale constante dans le bolomètre. La tension de sortie de cet élément est de 7mV à entrée nominale; cette tension a été mesurée à l'aide d'un voltmètre numérique Fluke type 8300 dont la résolution est de 1µV . Les caractéristiques essentielles du boîtier de commande des mesures bolométriques, réalisé au laboratoire, sont les suivantes : alimentation sur piles pour éviter tout bruit parasite provenant du couplage avec le secteur, tension de comparaison délivrée par une pile au mercure et amplifiée par un élément à faible dérive thermique, sécurité court circuitant l'entrée du bolomètre pour une tension de sortie supérieure à 8mV.

La mesure du rapport K_o a été effectuée à différents niveaux sur les trois bolomètres. Les résultats obtenus sont identiques à la résolution des mesures et stables dans le temps. La valeur du rapport K_o déterminée sur un ensemble de 40 mesures étalées sur une période de 20 mois et obtenues à l'aide du même bolomètre est de 1,62276 avec une précision de $\pm 3 \times 10^{-5}$. Sur ce même intervalle de temps, des mesures systématiques du niveau de sortie du générateur ont été effectuées; les résultats obtenus sont illustrés à la figure 8. Pour ne pas surcharger cette figure, j'ai effectué des moyennes sur des intervalles de 10 jours. On constate un effet de vieillissement de l'appareil qui se manifeste par une diminution de la tension de sortie après chaque arrêt prolongé ($>$ 1 mois) du chauffage des enceintes. Sur cette période de 20 mois, la tension de sortie de cet appareil a donc décru régulièrement de 0,3‰ par mois. La tension efficace de sortie du générateur chargé sur 50Ω est en moyenne de 1,7745 Veff, ce qui correspond à une tension à la sortie de l'amplificateur de puissance de 10V crête à crête. D'autre part, après une mise sous tension simultanée du chauffage et de l'électronique du

---

* Le chauffage des enceintes est alimenté indépendamment du reste de l'électronique du générateur.

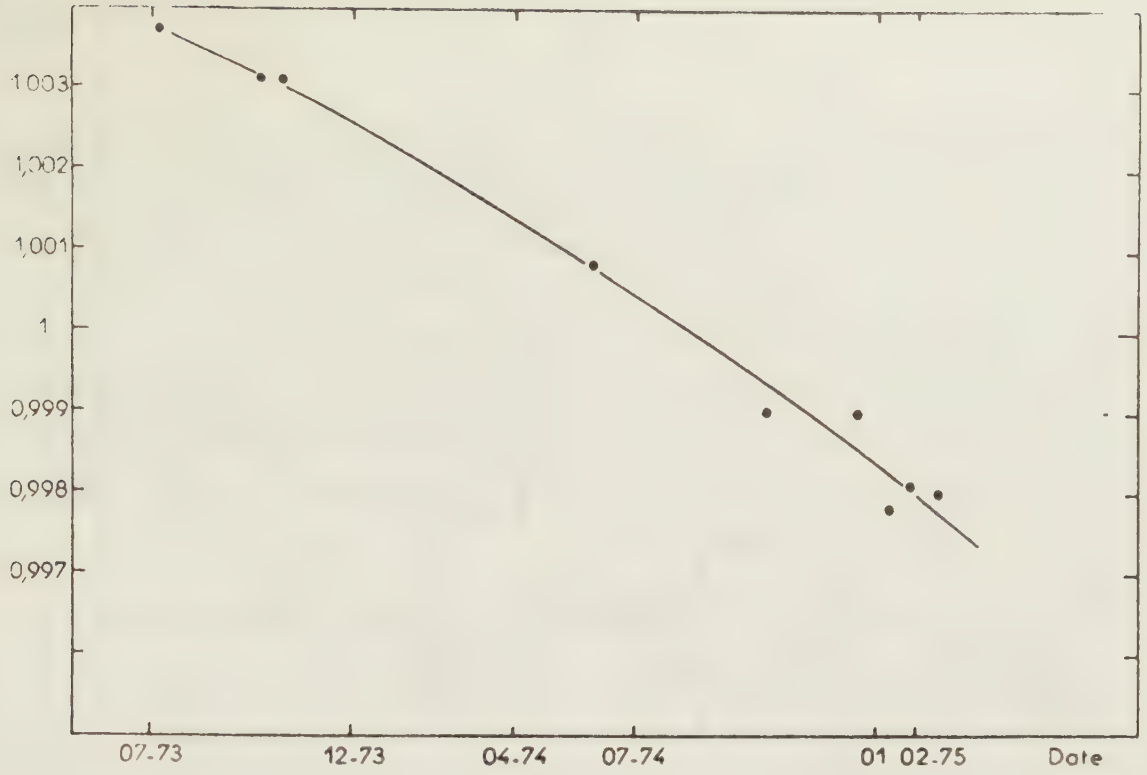


Fig.8- Variation relative de la tension de sortie du générateur pilote. La décroissance de cette courbe traduit un effet de vieillissement des composants électroniques.

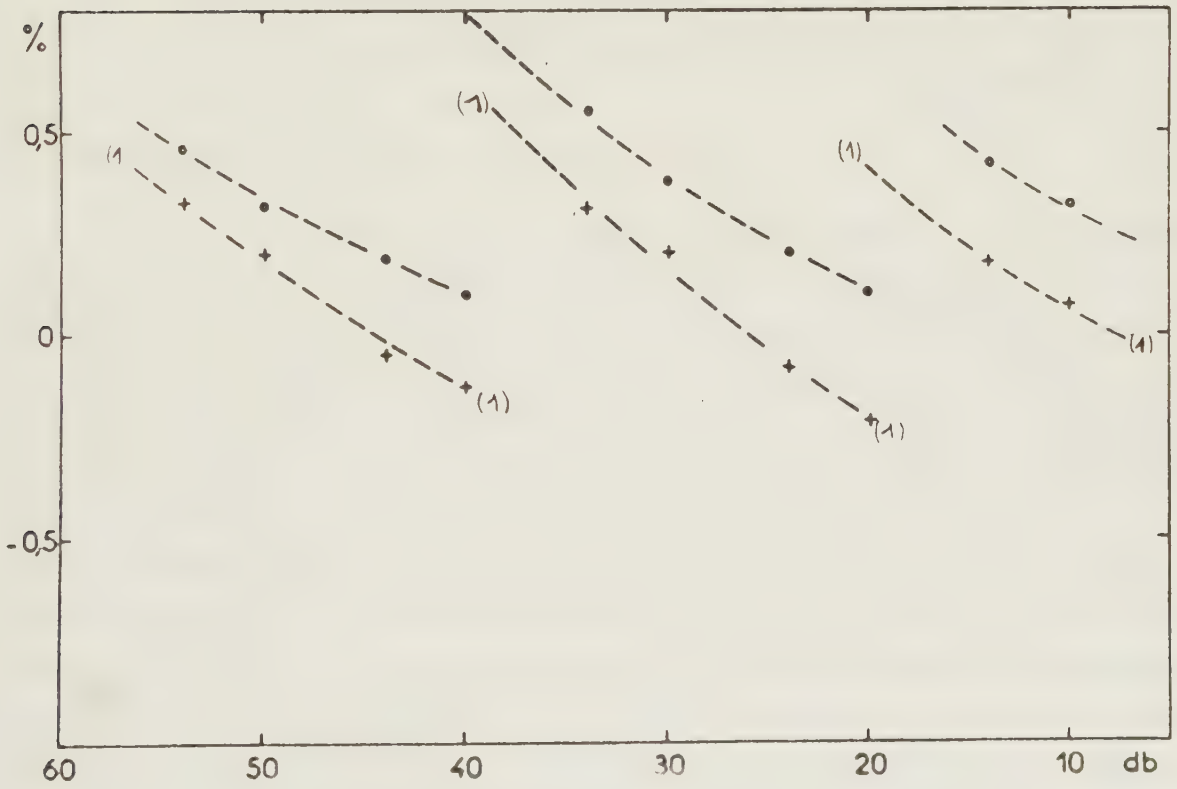


Fig.9- Ecart relatif exprimé en % de l'atténuation effective de l'atténuateur de sortie du générateur pilote par rapport à la valeur affichée. Les positions repérées par le symbole + ont été utilisées pour la thermométrie.

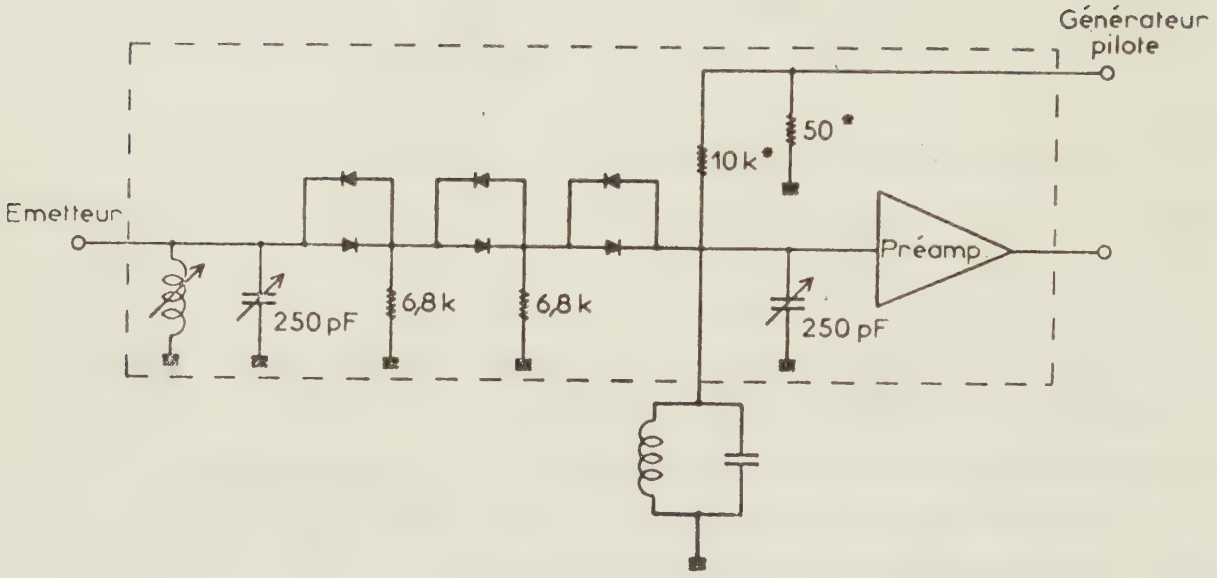


Fig.10- Schéma de la cellule de connexion du spectromètre. Le symbole * repère les résistances à couches métalliques de précision.

générateur, l'écart relatif à la valeur asymptotique du signal de sortie devient inférieur à 10^{-3} après un laps de temps d'une demi-heure. Enfin, des mesures de niveau régulières - une tous les 3 jours - ont été effectuées sur une période de 45 jours; on a obtenu sur ces 15 mesures un écart quadratique moyen relatif de $1,5\ 10^{-4}$ et un écart maximal de $2,5\ 10^{-4}$. Il faut préciser que l'on ne peut attribuer toutes ces variations à une dérive du générateur car cet écart quadratique moyen est sensiblement celui de la précision de la mesure elle-même. Les performances de ce générateur étalon peuvent donc être considérées comme satisfaisantes.

4. Rôle et calibration de l'atténuateur du générateur pilote.

Je me réfère dans ce paragraphe au schéma de détail de la cellule de connexion présenté en figure 10. Soit s le signal de précession libre vu à l'entrée du préamplificateur. On sait que, pour un échantillon métallique pur, s varie comme 1/T. Si on appelle G le gain de l'ensemble de la chaîne de retour, le signal détecté s'écrit : $S = G|s|$. De même, si on appelle e le signal d'étalonnage au niveau du circuit résonnant, on obtient après détection $E = G|e|$ Le rapport S/E est donc indépendant des dérives thermiques de G. En raison des non-linéarités éventuelles de la chaîne de réception, j'ai limité la dynamique au-delà du préamplificateur à environ 10 dB à l'aide de l'atténuateur [2] disposé à l'entrée de l'amplificateur sélectif. Un atténuateur 50 Ω situé à l'intérieur même du générateur pilote sert à maintenir, par une variation antagoniste, la tension étalon détectée E sensiblement constante.

Afin de permettre une détermination rapide et exacte de la température, j'ai calibré un petit nombre de combinaisons de cet atténuateur [1]. Ces combinaisons sont utilisées lors des manipulations de thermométrie. Cette calibration a été effectuée en utilisant la chaîne complète du thermomètre, sur une dynamique limitée de 10 dB, dans la zone optimale de linéarité.* Les atténuations supérieures à 10 dB ont été morcelées afin de les ramener à cette dynamique. J'ai porté, en figure 9, les écarts relatifs des atténuations par rapport aux valeurs nominales affichées sur l'atténuateur [1]. Nous y remarquons que les écarts ne sont que très peu importants pour un atténuateur commercial standard (6) spécifié à une précision de 1%. Les discontinuités correspondent à l'enclenchement de la position 20 dB, touche de poids le plus fort. On remarque que la périodicité de ces courbes est de 20 dB alors que la dynamique des mesures n'est que de 10 dB; ceci exclut donc les effets non linéaires de l'ensemble du thermomètre. La courbe 1, plus symétrique par rapport aux valeurs

---

* La calibration des atténuateurs a été effectuée à plusieurs reprises et nous avons constaté une très bonne reproductibilité.

nominales, correspond aux combinaisons utilisées en manipulation de thermométrie. En conclusion, l'écart relatif des atténuations utilisées par rapport aux valeurs nominales est inférieur à $3,5\ 10^{-3}$, ce qui est très satisfaisant pour une détermination rapide de la température.

Je termine ce paragraphe consacré à cet étalon de tension alternative en faisant les remarques suivantes. La véritable tension d'étalonnage est e , il faut donc interdire toute variation d'atténuation, thermique ou mécanique, entre la sortie du générateur pilote et le circuit résonnant. Pour ce faire, j'ai utilisé des résistances de précision à couches métalliques (fig.10) pour la transmission de la tension d'étalonnage et des capacités au mica pour le réglage complémentaire du circuit résonnant. J'ai également vérifié à cette fréquence de travail la très bonne stabilité en température de l'atténuation apportée par le câble coaxial reliant le générateur pilote et la boîte de connexion. J'ai enfin vérifié l'excellente stabilité thermique de l'atténuateur [1] . Dans les conditions habituelles de thermométrie, l'atténuation entre la sortie du générateur pilote et le circuit résonnant est de 28 dB.

III.3. LE PREAMPLIFICATEUR.

Le préamplificateur est un élément très critique de la chaîne de réception. Il est inséré dans la boîte de connexion qui est elle-même placée le plus près possible du circuit de résonance, c'est-à-dire au sommet du cryostat à dissolution. Le préamplificateur fournit à l'amplificateur sélectif, sous basse impédance (50 Ω),un signal de niveau élevé devant le bruit propre du reste de la chaîne. J'ai choisi de ne pas avoir à intervenir sur cet élément pendant une manipulation de thermométrie. Ceci veut dire que sur une gamme de température allant de 4,2 K à 25 mK, soit une dynamique de 44 dB , son gain est fixé. Le choix du gain du préamplificateur vient donc d'un compromis entre ces deux données contradictoires. J'ai finalement opté pour un gain de 40 dB . Les caractéristiques essentielles de cet amplificateur résident en son bruit propre ramené à l'entrée et en sa tension de sortie crête à crête; le premier point se rapporte à l'étage d'entrée, le second à l'étage de sortie de ce montage.

1. Etage d'entrée du préamplificateur (fig. 11)

Cet amplificateur est composé d'un étage à effet de champ, du type cascode, suivi d'un transistor bipolaire faible bruit monté en émetteur commun. Une contreréaction sur la source du premier effet de champ ramène le gain de l'ensemble à 20 dB.

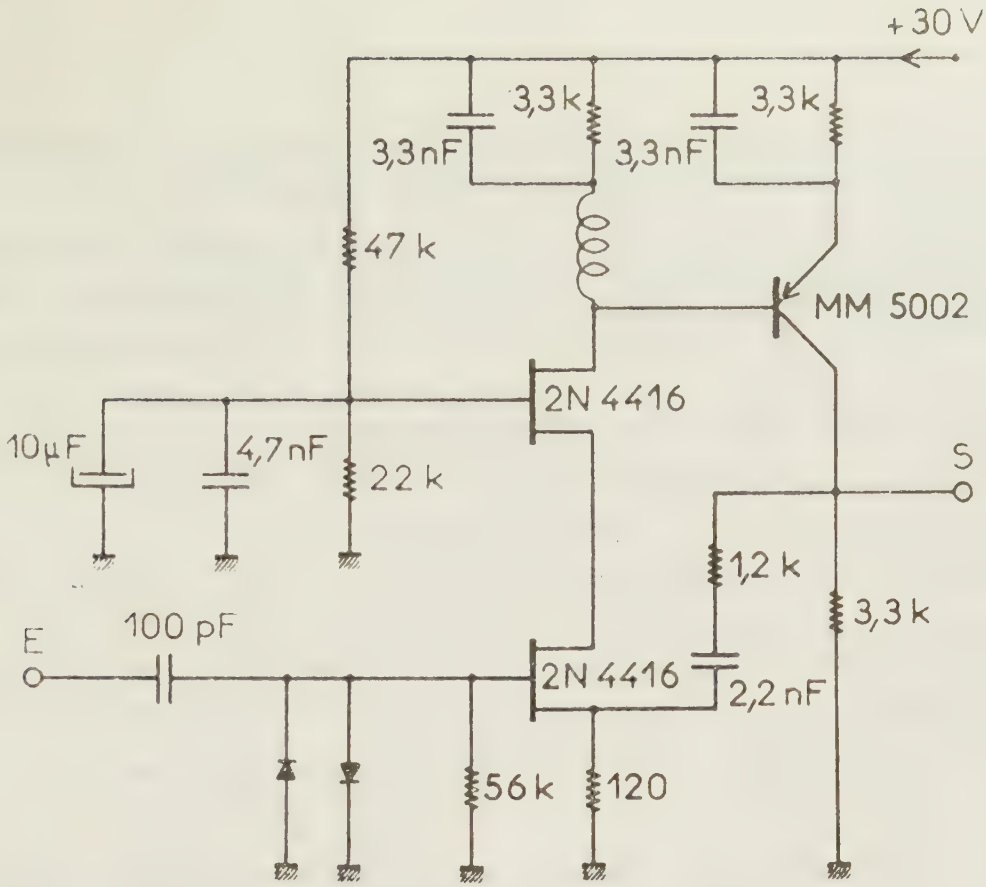


Fig.11- Schéma de l'étage d'entrée du préamplificateur.

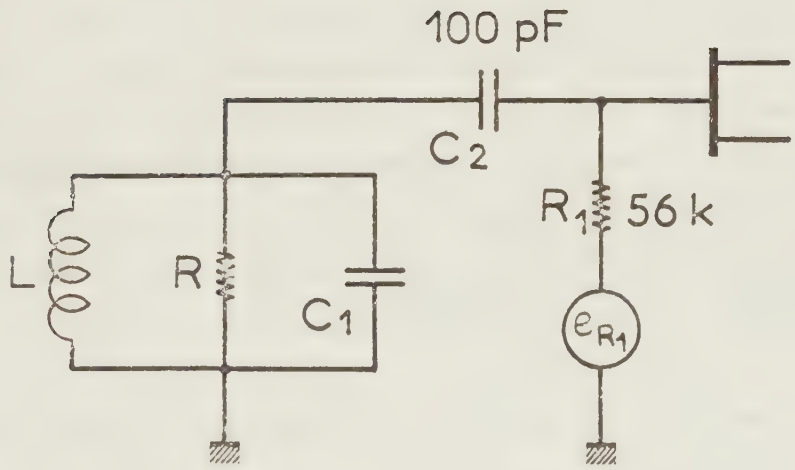


Fig.12- Impédance vue par l'entrée du préamplificateur en condition de manipulation.

On sait que l'avantage d'un montage cascode par rapport à un montage émetteur commun ordinaire est d'éliminer l'effet Miller venant de la capacité de jonction porte-drain. On obtient donc une meilleure bande passante de l'étage et une plus faible capacité d'entrée. Le premier pôle de la fonction de transfert de notre montage vient de la capacité base collecteur du transistor bipolaire. La contre réaction rejette la fréquence de coupure de l'ensemble à une fréquence supérieure à 10 MHz. Un calcul simple montre que la tension de bruit ramenée à l'entrée de cet étage s'écrit :

$$e_{nT}^2 = e_n^2 + e_{ze}^2 + e_{RS}^2 + \left[\frac{e_{nb}}{A}\right]^2 \qquad (1)$$

avec e_n : tension de bruit d'entrée du premier transistor à effet de champ 2 N4416.

e_{RS} : bruit thermique de la résistance de source du transistor d'entrée ($R_s = 120\,\Omega$)

e_{ze} : bruit thermique de la partie réelle de l'impédance vue par la porte du transistor à effet de champ d'entrée.

e_{nb} : bruit total du montage émetteur commun ramené à la base du transistor bipolaire MM 5002.

A : gain en charge du premier étage entre l'entrée et la base du transistor bipolaire.

Je ne considèrerai pas pour l'instant la tension e_{ze} qui ne dépend que des conditions d'utilisation de l'amplificateur. Il est possible de mesurer l'effet total des trois autres contributions en court circuitant l'entrée de cet amplificateur au niveau de la porte du 2N 4416. Le bruit de ce montage a été mesuré dans la bande passante du récepteur - définie par l'amplificateur sélectif - en utilisant un bolomètre comme détecteur de tension efficace. Dans une bande passante à -3dB de 160 kHz. Le bruit total ramené à l'entrée du préamplificateur est égal à 1,4 μV soit 2,84nV/$\sqrt{Hz}$; ce qui correspond à une résistance équivalente de bruit de 500 Ω.

Nous pouvons comparer ce résultat aux spécifications typiques des transistors utilisés; on trouve :

e_n = 2,57nV/$\sqrt{Hz}$ pour le 2N4416 (7)

e_{RS} = 1,38nV/$\sqrt{Hz}$ pour la résistance de source (120 Ω)

$\left(\frac{e_{nb}}{A}\right)$ = 0,1 nV/$\sqrt{Hz}$ pour la contribution du transistor bipolaire*

On déduit de ces valeurs une tension de bruit totale moyenne de e_{nT} = 2,92nV/$\sqrt{Hz}$.** Nous constatons que notre résultat est très proche de la valeur théorique attendue.

Pour en terminer avec ce problème de bruit, il nous faut calculer la contribution de e_{ze} dans les conditions expérimentales de thermométrie (fig. 12). De la valeur de l'atténuation de 22 dB entre la sortie du générateur pilote et le circuit résonnant, nous tirons une estimation de la résistance R : il vient R = 700 Ω. Cette résistance est supposée être à très basse température; elle n'apporte par conséquent aucun bruit. La contribution au bruit venant du circuit d'entrée s'écrit à la fréquence d'accord du circuit résonnant :

$$e_{ze} = \frac{e_{R1}\sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C2}\right)^2}}{\sqrt{(R + R_1)^2 + \left(\frac{1}{\omega C2}\right)^2}} \qquad (2)$$

où e_{R1} est le bruit thermique de R_1 soit e_{R1} = 30 nV/$\sqrt{Hz}$.
Il vient dans ces conditions e_{ze} = 0,645nV/$\sqrt{Hz}$. Il faut remarquer qu'en dehors de l'accord de tension e_{ze} est fonction de la fréquence, mais comme cette contribution est dans notre dispositif toujours faible devant le bruit propre de l'amplificateur, nous n'insisterons pas sur ce point. Nous adopterons donc dans ce qui suit une tension totale de bruit à l'entrée de l'amplificateur de 2,84nV/$\sqrt{Hz}$.

2. Etage de puissance du préamplificateur.

L'amplificateur sélectif étant précédé d'un atténuateur 50 Ω , il est nécessaire de disposer à la sortie du préamplificateur d'un étage de puissance haute fréquence capable d'une grande dynamique sur une charge de 50 Ω . Les modèles d'amplificateurs opérationnels disponibles sur le marché (par exemple 45j, 120 A de Analog Devices) ne peuvent débiter plus de 2Vcr à cr sur 50 Ω à 1,5 MHz. Nous avons donc été contraints de construire notre propre amplificateur

---

(*) Les spécifications de ces transistors sont données en facteur de bruit F relié à e_n par : $F = 10 \log \left[1 + \frac{e_n^2}{4kTR_s}\right]$; où R_s est la résistance de source utilisée dans le montage de mesure de F.

(**) Cette évaluation est effectuée pour $e_{ze} = 0$.

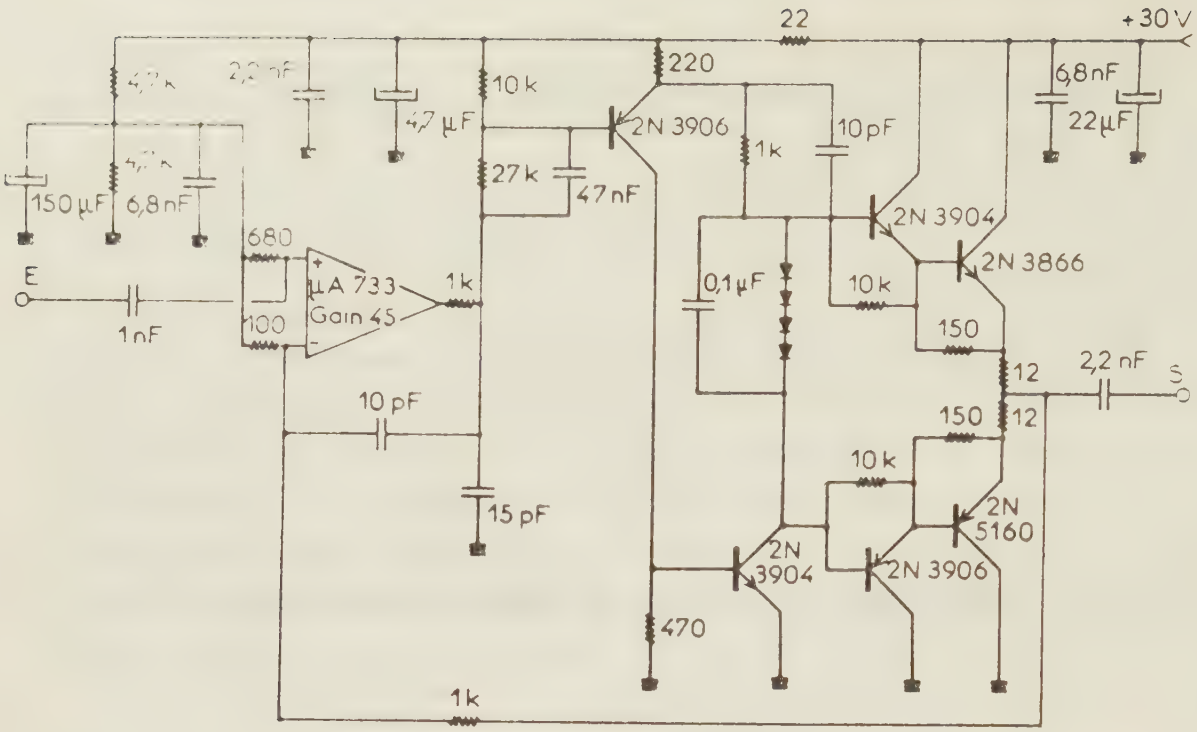


Fig.13- Schéma de l'étage de puissance du préamplificateur.

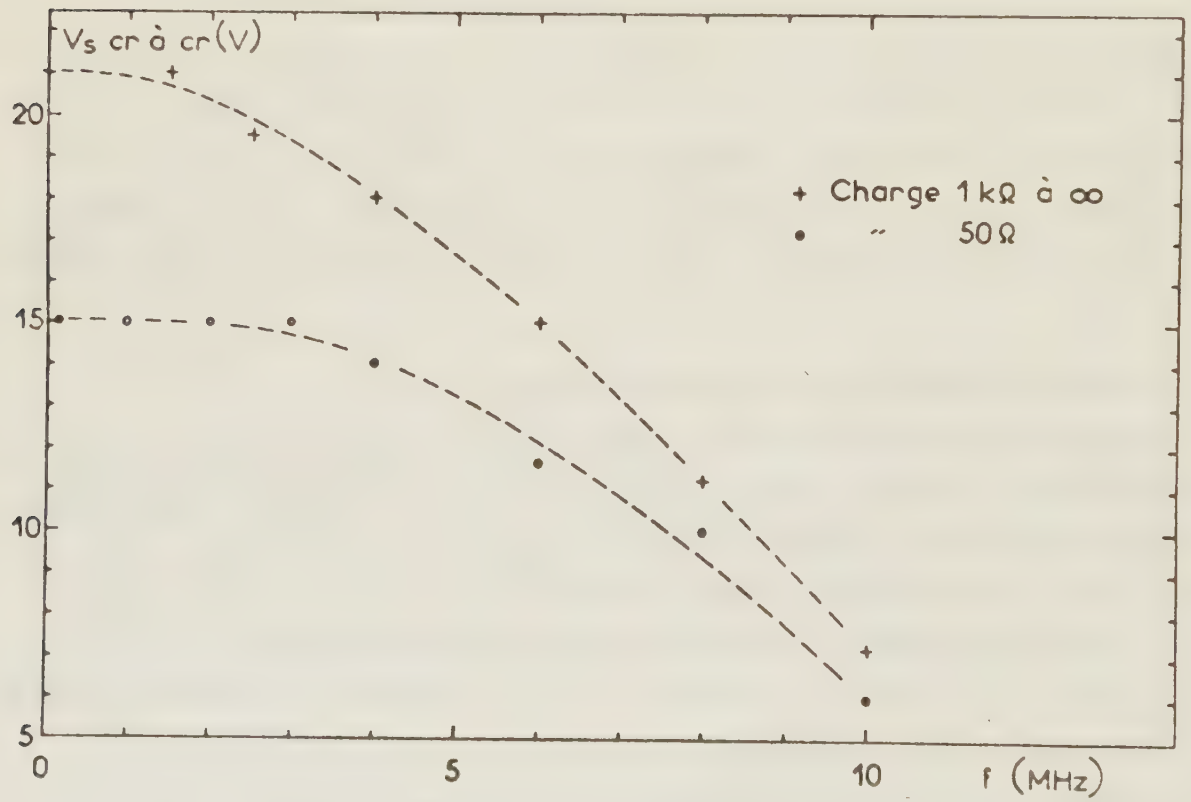


Fig.14- Variation en fréquence de la tension maximale de sortie de l'étage de puissance du préamplificateur.

de puissance. Le schéma de détail de ce montage est donné en figure 13. On y reconnaît un amplificateur intégré haute fréquence (μ A733), un étage d'attaque et un étage de sortie en classe AB, l'ensemble ayant un gain en boucle fermée de 20 dB. Les bandes passantes de l'étage d'attaque et de l'amplificateur différentiel μA 733 sont voisines de 50 MHz: les rotations de phase importantes sont donc au-delà de cette fréquence. Il est donc nécessaire, afin d'éliminer tout risque d'oscillation lors du bouclage de la contre-réaction, de créer un pôle ramenant le facteur de contre-réaction de l'étage de puissance à 0 dB pour cette fréquence. Un calcul simple montre que le gain en boucle ouverte de ce montage est voisin de 46 dB ce qui impose un pôle à une fréquence de l'ordre de 2,5 MHz. Le réseau de contre réaction locale sur le μA 733 a été prévu à cet effet; le calcul donne 2,1 MHz comme pôle dominant de ce réseau. A notre fréquence de travail cet amplificateur possède donc un facteur de contre-réaction de 26 dB, d'où l'on déduit une bande passante en boucle fermée de l'ordre de 40 MHz et une impédance de sortie de l'ordre de 0,6 Ω . Ce montage supporte sans osciller une charge purement capacitive de 50 pf, capacité pouvant aller jusqu'à 250 pf sur charge résistive de 50 Ω .

Les performances en forts signaux de ce préamplificateur conditionnent suivant III.2 la dynamique de l'ensemble de la chaîne de réception. Nous reviendrons en III.4 sur les mesures fines de linéarité de cet amplificateur. Intéressons-nous pour l'instant aux conditions de saturation franche de cet amplificateur. Les variations à haute fréquence, de la tension maximale crête à crête disponible à la sortie de cet amplificateur sont portées en figure 14 pour deux résistances de charge R_L = 1 kΩ et R_L = 50 Ω . On remarque que la chute de cette tension maximale intervient approximativement à la fréquence du pôle du réseau de compensation soit 2,1 MHz. Ces résultats s'expliquent en remarquant que la saturation aux fréquences élevées provient de celle de l'amplificateur intégré μA 733 qui délivre d'après ses spécifications 4,7 V crête à crête. La courbe de saturation portée en figure 14 est le résultat de deux effets. D'abord, le niveau maximal non saturé disponible pour piloter l'étage de sortie chute à raison de 6 dB par octave sous l'effet du réseau correcteur - ceci est un effet bien connu des compensations de sortie des amplificateurs -, ensuite l'évolution à fréquence donnée du niveau maximum de sortie est régie en fonction de l'impédance de charge R_L, par l'équation :

$$S_{(R_L)} = \frac{S(\infty)\ R_L}{R_L + R_S} \qquad (3)$$

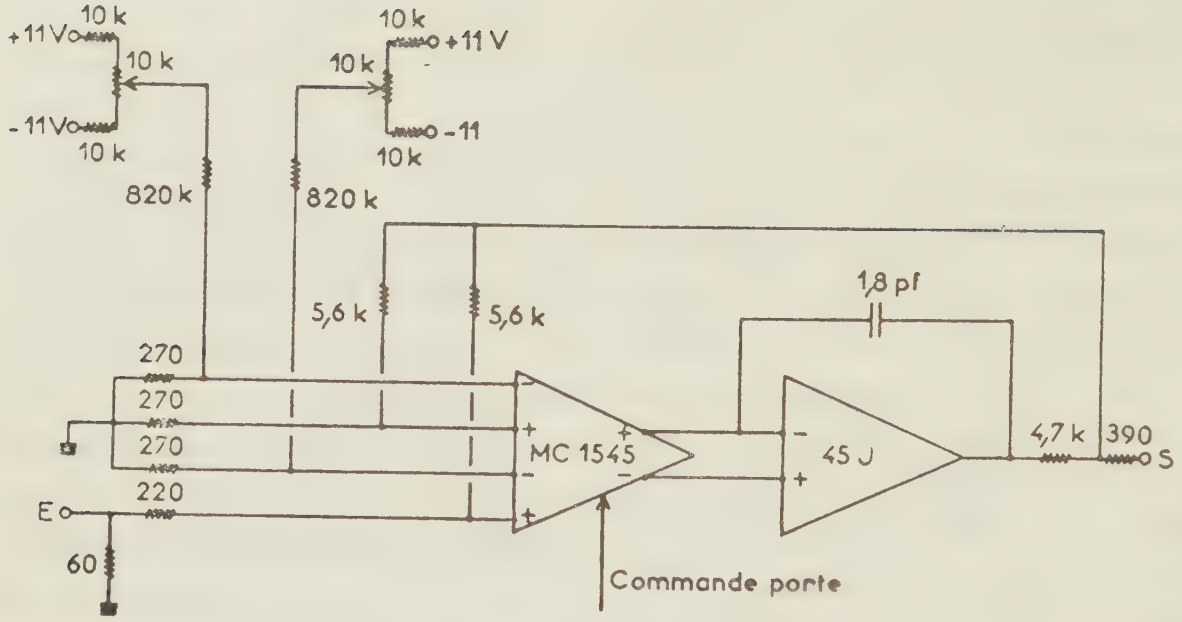


Fig.15-Schéma de la porte analogique placée entre l'amplificateur sélectif et le détecteur à échantillonnage.

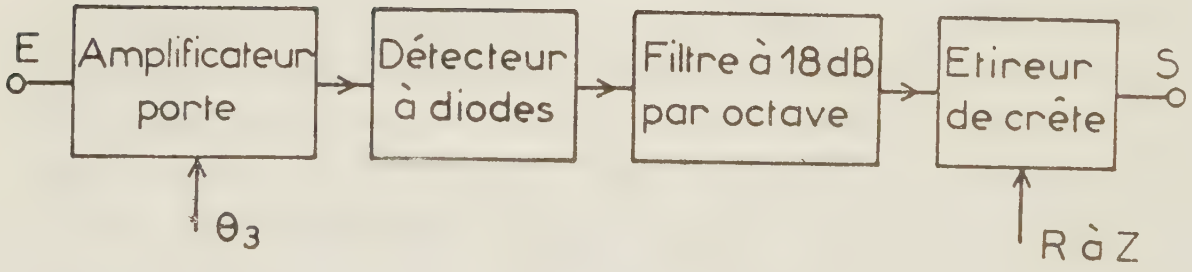


Fig.16- Schéma par blocs du détecteur à échantillonnage. Cet appareil est présenté en détail en appendice 3.

où S (∞) est la tension maximale de sortie en charge infinie et R_S est l'impédance de sortie en forts signaux et en boucle ouverte de ce montage. Une application numérique donne à partir des résultats de la figure 14, $R_S = 20\ \Omega$. Ce résultat est proche de l'estimation de la résistance en boucle ouverte de l'amplificateur donnée précédemment.

En conclusion, notre préamplificateur de gain 100 est caractérisé par une faible tension de bruit à l'entrée de 2,84nV/$\sqrt{Hz}$ et une tension de sortie crête à crête de 15 V sur 50Ω à 1,5 MHz; il répond donc d'une manière satisfaisante aux critères fixés au départ.

III.4. LA CHAINE DE RECEPTION.

1. L'amplificateur sélectif.

L'amplificateur sélectif est divisé en trois sections. Deux premiers étages identiques à effet de champ sont équipés d'un circuit bouchon commutable accordé à 1,5 MHz; nous avons choisi pour chacun de ces circuits, un facteur de qualité de 10 pour les expériences de RMN sur Cu, Al, CuMn, et de 25 pour Pt et He^3. Un troisième étage de puissance délivre une tension maximale de 1 Vcr à cr sur 50 Ω . Un soin particulier a été apporté au blindage des circuits bouchons pour éviter tout bruit parasite provoqué par les émetteurs de radiodiffusion (émetteurs de Villebon, 500 kW sur 860 kHz et 1070 kHz) situés à 3 km seulement du laboratoire).

2. La porte analogique.

Le détecteur placé en fin de chaîne de réception opère en échantillonnage. Il ne voit donc le signal de précession libre que pendant l'intervalle de temps θ_3 (fig. 1). Au cours des expériences de thermométrie, il est apparu des erreurs de détection provenant d'une réjection imparfaite de la porte d'accès au détecteur. Nous avons donc été contraints de placer en amont de ce détecteur une seconde porte analogique en aveuglant l'entrée pendant l'intervalle de temps θ_2 (figure 15). En pratique nous faisons $\theta_2 \simeq \tau_3$ et nous augmentons la valeur de ce paramètre jusqu'à disparition complète du signal détecté après application d'un pulse émetteur en champ directeur nul.

3. Le détecteur à échantillonnage.

Le détecteur à échantillonnage est l'élément le plus original et le plus important du thermomètre. Avant de passer à une description sommaire de la circuiterie il nous faut revenir sur les raisons du choix de notre méthode de détection. Notre problème est en effet, d'opérer une détection linéaire à une précision relative de 10^{-3}, dans un intervalle de temps d'environ 70 μs, sur un signal unique de précession libre. La méthode classique de détection synchrone, réputée

pour sa simplicité et sa linéarité, s'applique mal à notre problème. En effet, la fréquence du signal de précession libre est proportionnelle à la valeur du champ directeur et la moindre dérive de ce champ provoque des battements entre les fréquences de résonance et de référence. Nous avons donc opté pour une détection de niveau à diode plus délicate de mise en oeuvre en raison de la non-linéarité de ces éléments.

Une étude détaillée de ce détecteur a été faite dans un article paru dans Review of Scientific Instruments (8) et reproduit en appendice 3. La figure 16 en rappelle les principaux éléments : un circuit porte déjà présenté au paragraphe précédent, un détecteur à diodes, un filtre à 18 dB par octave dont la fréquence de coupure est environ 5kHz et un circuit étireur de crête. Nous reviendrons par la suite sur ce détecteur à propos de la non-linéarité du récepteur et de la valeur de la tension crête détectée en fonction de la forme du signal de précession libre (appendice 2).

4. Mesure des non-linéarités du récepteur.

La linéarité du récepteur a été notre préoccupation première lors de la conception du thermomètre. Nous nous intéressons à des systèmes dont les écarts à la linéarité sont faibles - de l'ordre de 10^{-3} - soit inférieurs d'un ordre de grandeur ou plus à ceux que peuvent mettre en évidence les méthodes classiques, à l'aide d'un atténuateur par exemple. Dans l'article reproduit en appendice 3, nous introduisons une méthode simple de mesure des faibles non-linéarités d'un système électronique. Cette mesure consiste en l'application à l'entrée de l'appareil à tester, d'un saut de tension d'un rapport K_o connu et de le comparer au rapport K des tensions de sortie. Nous montrons en appendice 1 que cette méthode n'est pas sans faille puisque certaines non-linéarités régulières sont insensibles à cette procédure quel que soit le mode de détection. Cependant nous pensons que dans un amplificateur réel les non-linéarités sont d'allure bien plus irrégulières que les modèles simples discutés en appendice 1 et que par conséquent notre méthode est valable en première approximation.

La méthode de mesure du rapport de tension par bolomètrie étant longue et fastidieuse, nous avons d'abord mesuré la non-linéarité du détecteur à échantillonnage que nous avons ensuite utilisé dans sa gamme la plus favorable pour l'étude des autres éléments.

a) Linéarité du voltmètre à échantillonnage.

Nous avons porté, en figure 17, les variations du rapport K/K_o en fonction de la tension efficace d'entrée au niveau haut du générateur pilote. En

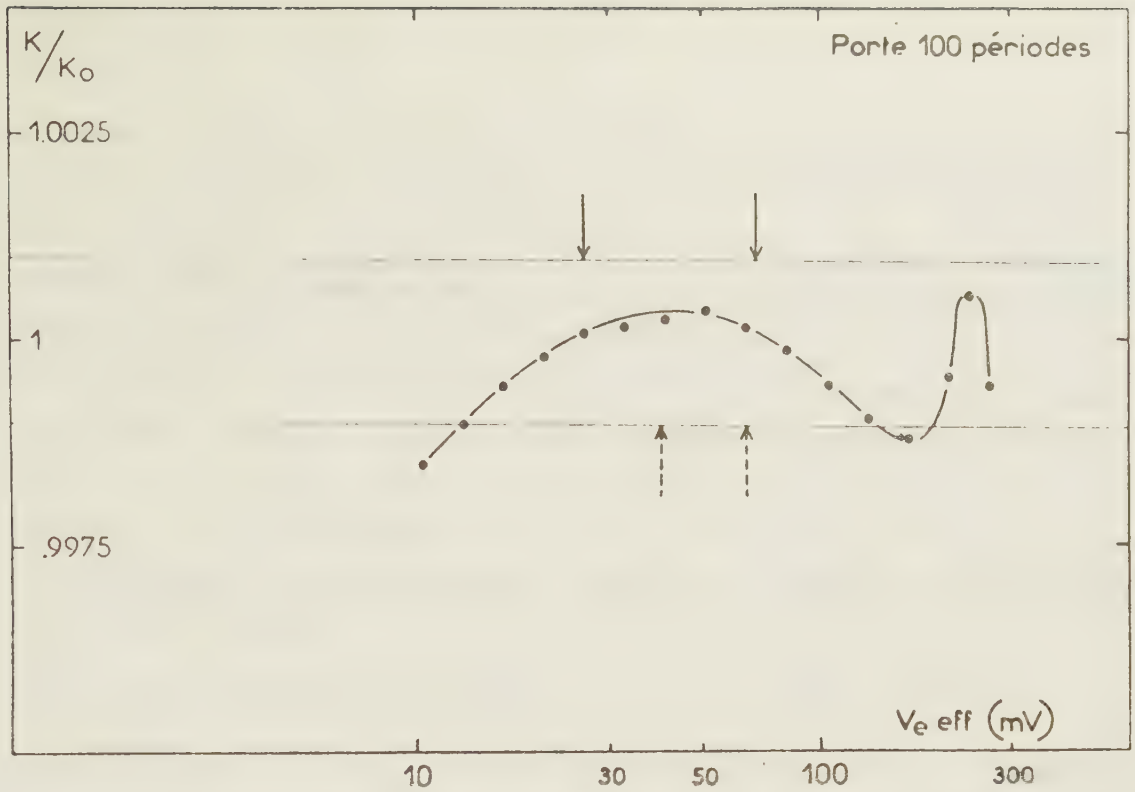


Fig.17- Mesure de la nonlinéarité du détecteur par la méthode du rapport K . Les flèches ↓ délimitent la gamme d'utilisation du détecteur en thermométrie. Les flèches ⇡ indiquent deux tensions en rapport K_0 qui correspondent aux niveaux de sortie du détecteur lorsqu'il est utilisé pour des mesures de linéarité.

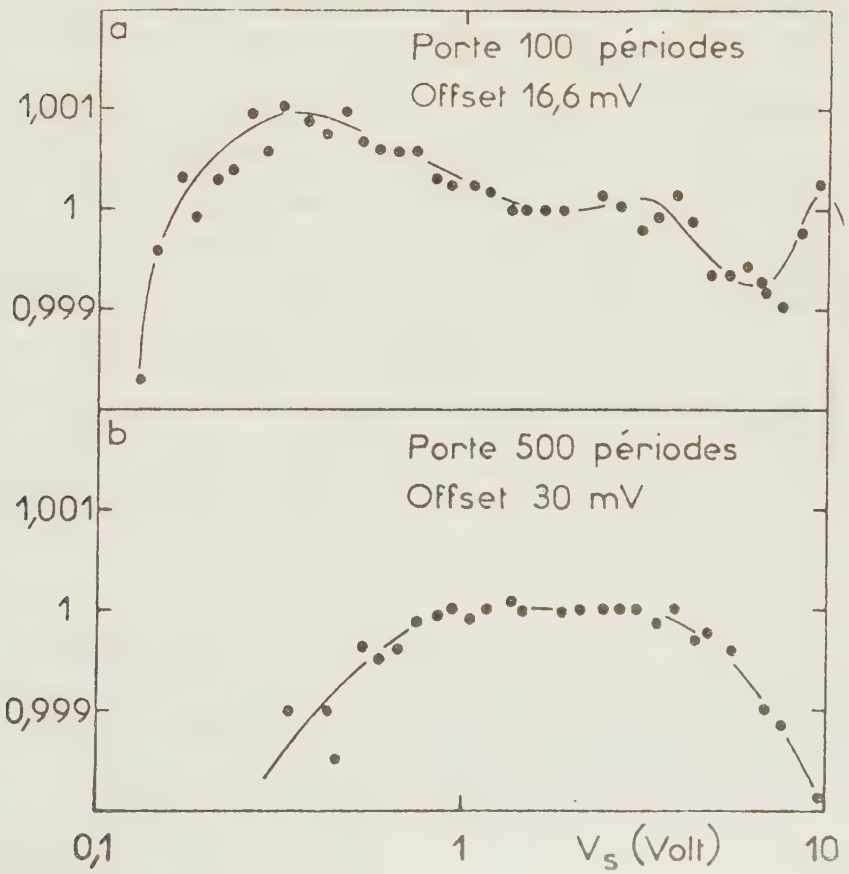


Fig.18- Courbes de linéarité du voltmètre à échantillonnage établies pour deux temps d'ouverture de la porte d'accès au détecteur.

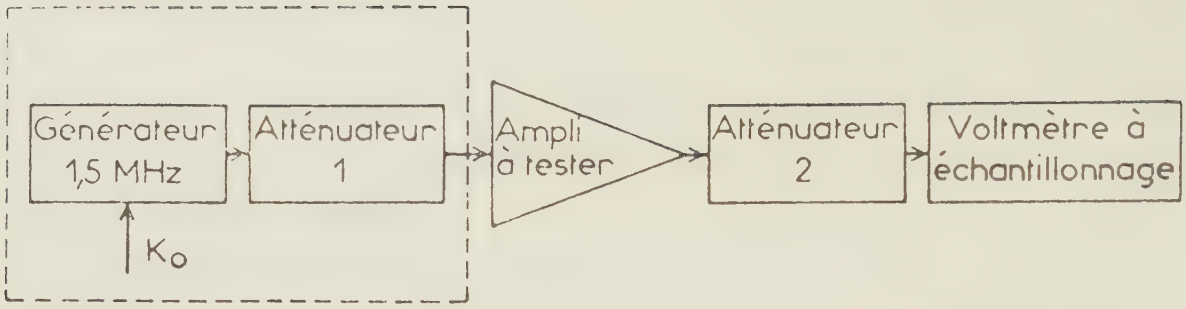


Fig.19- Montage utilisé pour la mesure des nonlinéarités des amplificateurs par la méthode du rapport K.

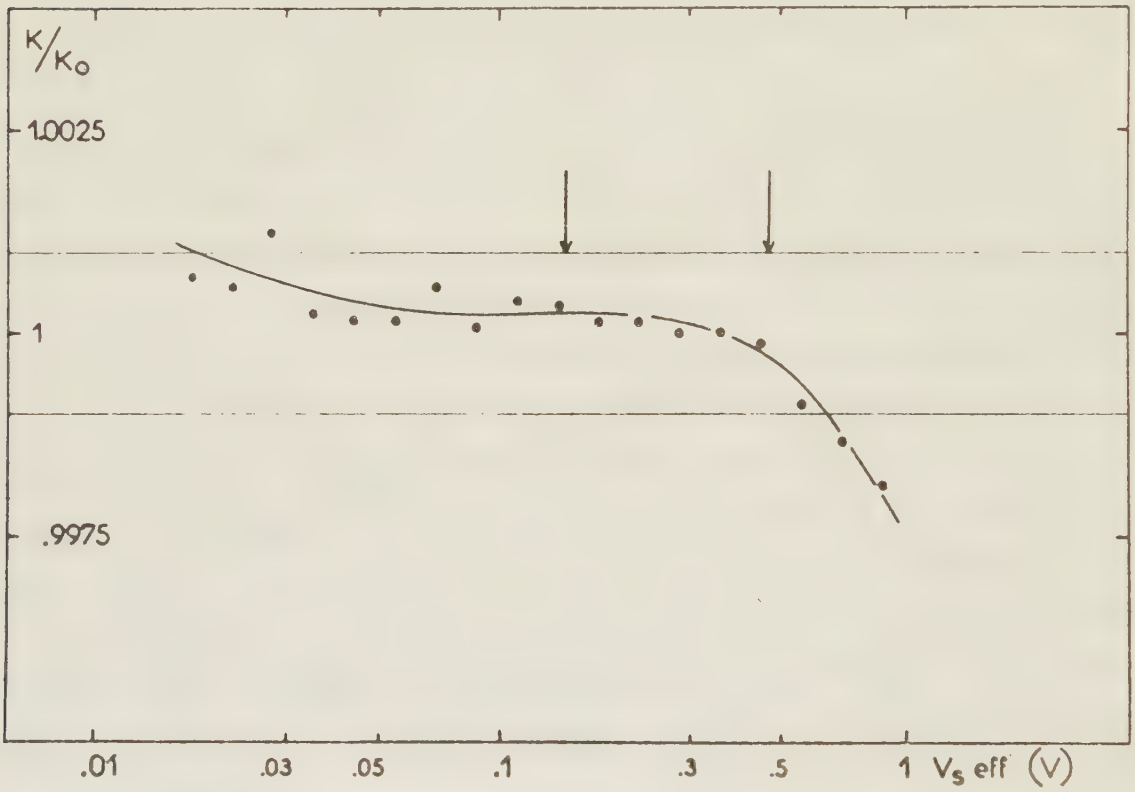


Fig.20- Nonlinéarité de l'amplificateur sélectif. Les traits horizontaux délimitent une zone de $\pm 10^{-3}$. Les flèches verticales délimitent la gamme d'utilisation en thermométrie.

prenant comme points de base les mesures pour lesquelles ce rapport est très voisin de l'unité, on peut tracer (fig. 18) la courbe de non-linéarité de ce détecteur en fonction de la tension de sortie. Nous avons effectué ces mesures pour les deux temps d'ouverture utilisés par la suite soit 100 et 500 périodes d'horloge. Les variations brutales des courbes 17 et 18a autour de Vs = 10V traduisent une saturation des amplificateurs d'entrée du détecteur à échantillonnage; il faut en effet, à tension détectée donnée, augmenter le niveau d'entrée si l'on diminue le temps d'ouverture de la porte. Les déviations intervenant à bas niveau correspondent à une tension de décalage légèrement trop élevée, cette tension compense en effet les non-linéarités intrinsèques de l'étage détecteur à diodes*.

b) Courbes de non-linéarité des amplificateurs de la chaîne de réception.

Le montage utilisé pour la mesure des non-linéarités de ces amplificateurs est représenté sous forme de schéma bloc en figure 19. L'amplificateur à tester est inséré entre deux atténuateurs identiques d'impédance caractéristique 50 Ω. Avec cette combinaison de deux atténuateurs nous faisons varier le niveau d'entrée de l'élément à tester sur une grande dynamique tout en détectant sur la dynamique du rapport K_o, soit dans notre cas 4,2 dB. Nous utilisons de plus le détecteur dans sa meilleure zone de linéarité, ce qui minimise tout effet parasite extérieur à l'amplificateur à tester.

Les résultats obtenus pour les trois éléments de la chaîne de retour sont portés en figures 20,21,22. On se souvient que les éléments autres que le préamplificateur sont situés en aval de l'atténuateur de la chaîne de récepteur. Ils fonctionnent donc sur une dynamique limitée à environ 10 dB. Sur les figures 20, 21, nous avons délimité par des verticales la zone de fonctionnement effectivement utilisée, en manipulation de thermométrie.

Cette zone se rapporte évidemment au signal d'étalonnage ou au signal de précession libre à sa valeur maximale, c'est-à-dire à l'instant de l'ouverture de la porte du détecteur. Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques principales de la chaîne de réception ainsi que les conditions usuelles de fonctionnement.

(*) Les courbes données en figure 18 a de cette thèse et en figure 9 de la référence (8) ont été relevées à deux années d'intervalle; la différence d'allure à Vs faible correspond à un réglage légèrement différent des tensions de décalage qui traduit le vieillissement du montage.

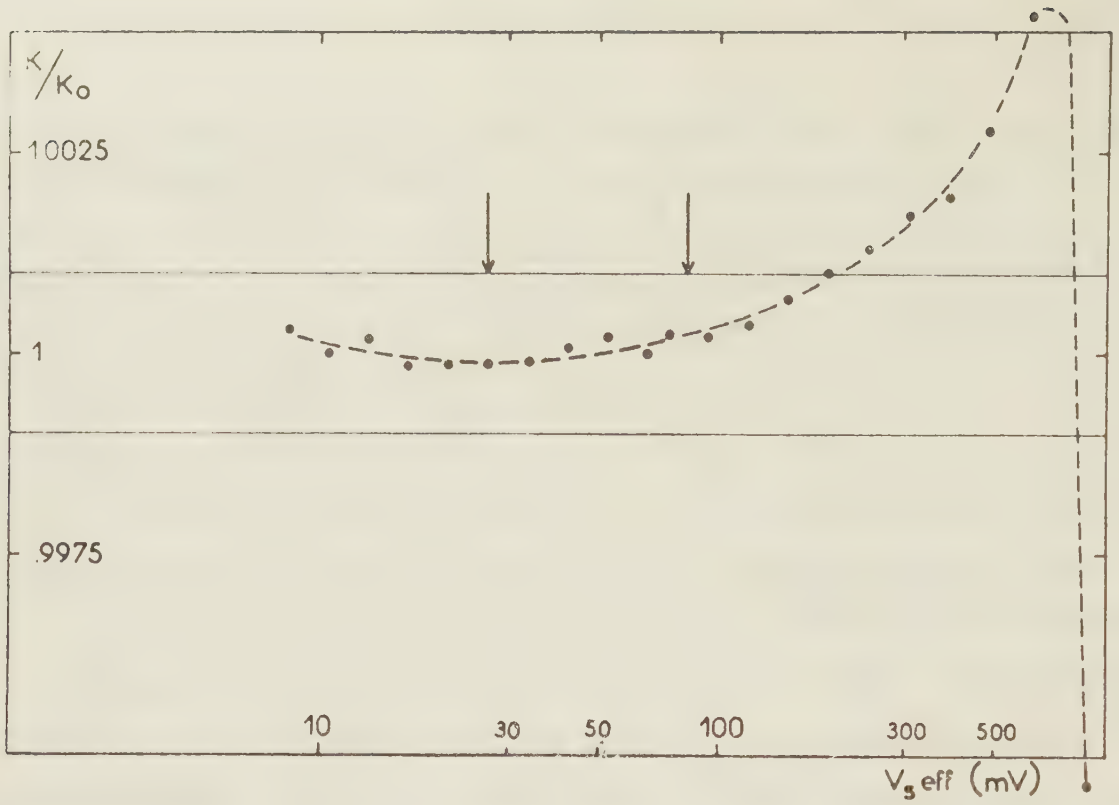


Fig.21- Nonlinéarité de la porte analogique. Les traits horizontaux délimitent une zone de $\pm 10^{-3}$. Les flèches verticales délimitent la gamme d'utilisation en thermométrie.

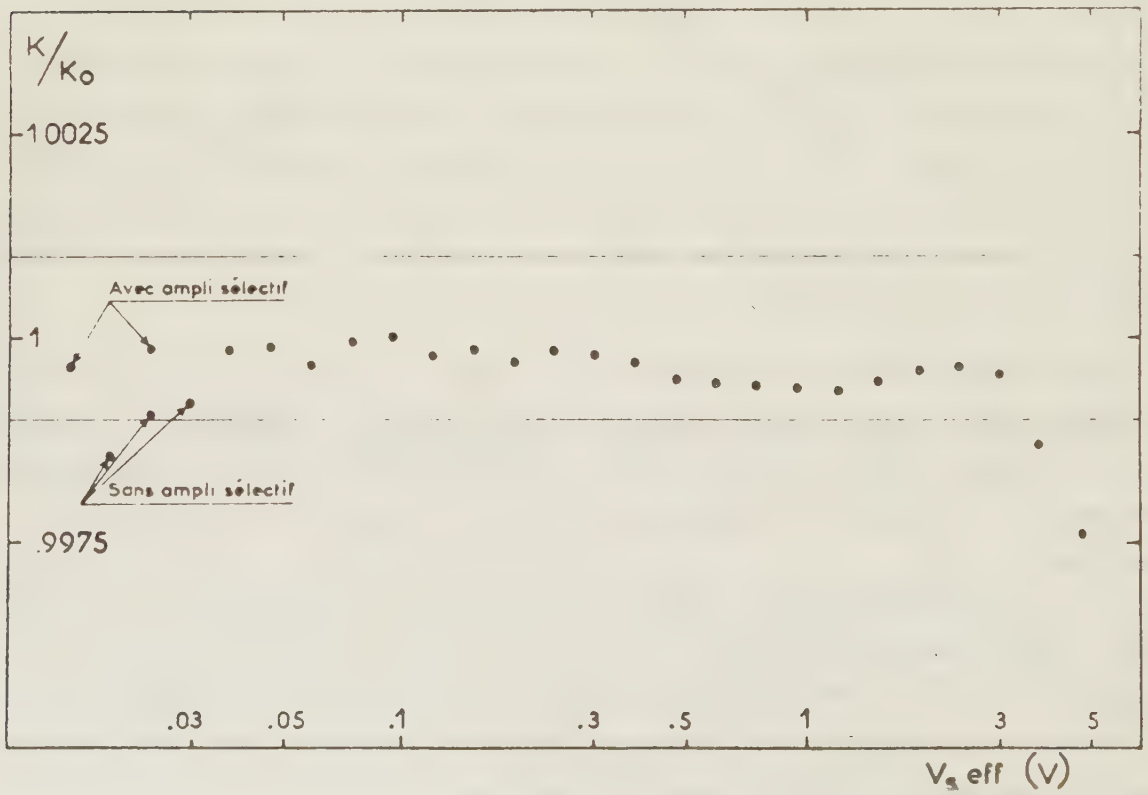


Fig.22- Nonlinéarité du préamplificateur.

	Préamplificateur	Amplificateur sélectif	Amplificateur porte	Tension détectée pour une ouverture de porte de 100 périodes
Gain	40 dB	Non sélectif 25 dB Sel_1 ou Sel_2 29,5 dB Sel_1 et Sel_2 34 dB	10,5 dB	
Gamme de tension efficace de sortie utilisée en charge sur 50 Ω	1 V 10 mV	471 mV 150 mV	68,5 mV 21,6 mV	3 V 0,97 V

En appendice 1, nous reprenons plus en détail les mesures de non-linéarités faites sur l'étage de puissance du préamplificateur. Nous retrouvons, en premier lieu de façon expérimentale l'effet bien connu de la réduction du comportement non-linéaire d'un système par contre réaction. Nous montrons ensuite l'influence de l'appariement des caractéristiques des transistors de l'étage fonctionnant en classe AB sur la linéarité finale de l'amplificateur. Nous terminons par une comparaison des résultats obtenus suivant que cette mesure de rapport K est effectuée en bande large (bolomètrie) ou en bande étroite (approximation du premier harmonique).

III.5. L'EMETTEUR ET L'APPAREILLAGE ELECTRONIQUE COMPLEMENTAIRE.

Dans ce paragraphe, je termine la présentation de l'électronique de ce thermomètre : ceci concerne l'émetteur qui demeure le seul appareil à tubes de notre système, l'alimentation stabilisée en courant de la bobine de champ principal, le générateur de séquence qui pilote l'ouverture des différents éléments de la chaîne et l'enregistrement des résultats.

1. L'émetteur (9) .

a) Présentation des circuits.

Nous avons décrit au début de ce chapitre une séquence de mesure de température, cette séquence commence par l'application d'un champ radiofréquence H_1 à la fréquence de résonance des spins nucléaires pendant un temps θ_1. Pour éviter une perte de signal, le temps θ_1 doit être petit devant le temps de relaxation T_2 de l'échantillon étudié. D'autre part l'angle β de nutation de l'aimantation nucléaire est donné par l'expression :

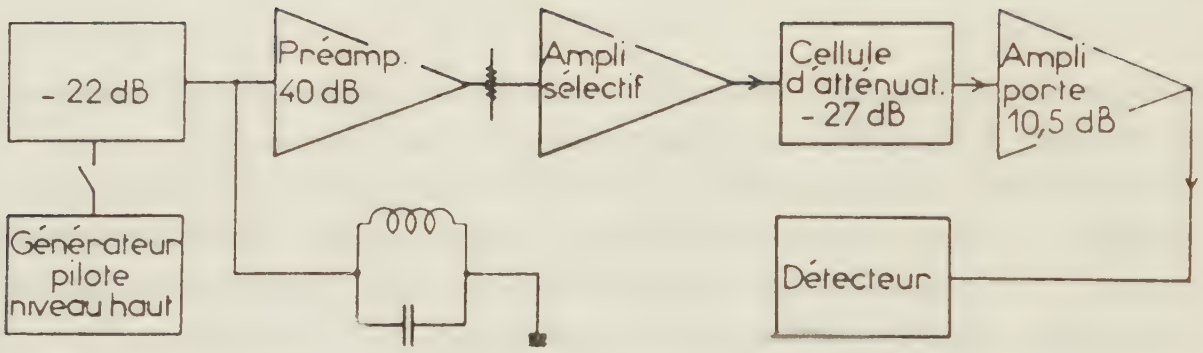


Fig.23- Schéma par blocs et conditions d'utilisation de la chaine de réception.

$$\beta = \gamma_n H_1 \theta_1 \qquad (4)$$

Ces données déterminent les caractéristiques essentielles demandées à l'émetteur. En premier lieu, la tension de sortie de cet appareil doit être très élevée en regard des tensions rencontrées jusqu'ici afin de provoquer des angles β importants en quelques microsecondes; ceci correspond, pour les bobines de résonance utilisées ici, à des tensions de l'ordre de 500 V crête à crête. En second lieu, en partant de l'expression (4), nous pouvons formuler la valeur de l'amplitude du signal de résonance à l'instant θ_1; il vient :

$$S \propto M_o(T) \sin \left[\gamma_n H_1 \theta_1 \right] \qquad (5)$$

où $M_o(T)$ est l'aimantation nucléaire de l'échantillon à l'équilibre thermique avec le réseau à la température T.

Il résulte de cette expression qu'à température et θ_1 donnés, l'amplitude du signal détecté est fonction de la valeur du champ radiofréquence H_1 ; il sera donc important pour notre application de veiller à la stabilité à court et long termes de la tension d'excitation du système de spins nucléaires. Du point de vue expérimental nous nous sommes légèrement dégagés de cette contrainte en utilisant des angles β voisins de $\pi/2$; ceci a l'avantage, outre de nous fournir un signal de résonance maximal, de ne faire intervenir les dérives de H_1 qu'au deuxième ordre. Cet avantage est payé par un échauffement important du système électronique (courant de Foucault) et donc par une attente prolongée entre deux mesures en raison de la durée de la récupération thermique.

J'en viens maintenant à une brève description du schéma électronique de l'émetteur. Son étage d'entrée est constitué par un amplificateur accordé à 1,5 MHz (fig. 24) fonctionnant en classe A et utilisant une pentode haute fréquence à forte pente (E 810 F). Le gain en tension de ce montage est de 46 db à la fréquence d'accord de 1,5 MHz. L'étage de puissance de l'émetteur est équipé de quatre tétrodes de puissances (deux tubes QQE 0312) connectées en parallèle et fonctionnant en classe C reculée. La tension de sortie d'un tel montage attaquant, comme dans le cas présent, un circuit accordé à la fréquence d'excitation est donnée par :

$$V_{cr} = R \quad i_f \qquad (6)$$

- R est la résistance de charge de l'émetteur à la fréquence d'accord. Dans notre cas R est, à peu de chose près, la résistance équivalente parallèle du circuit de résonance soit 700 Ω .

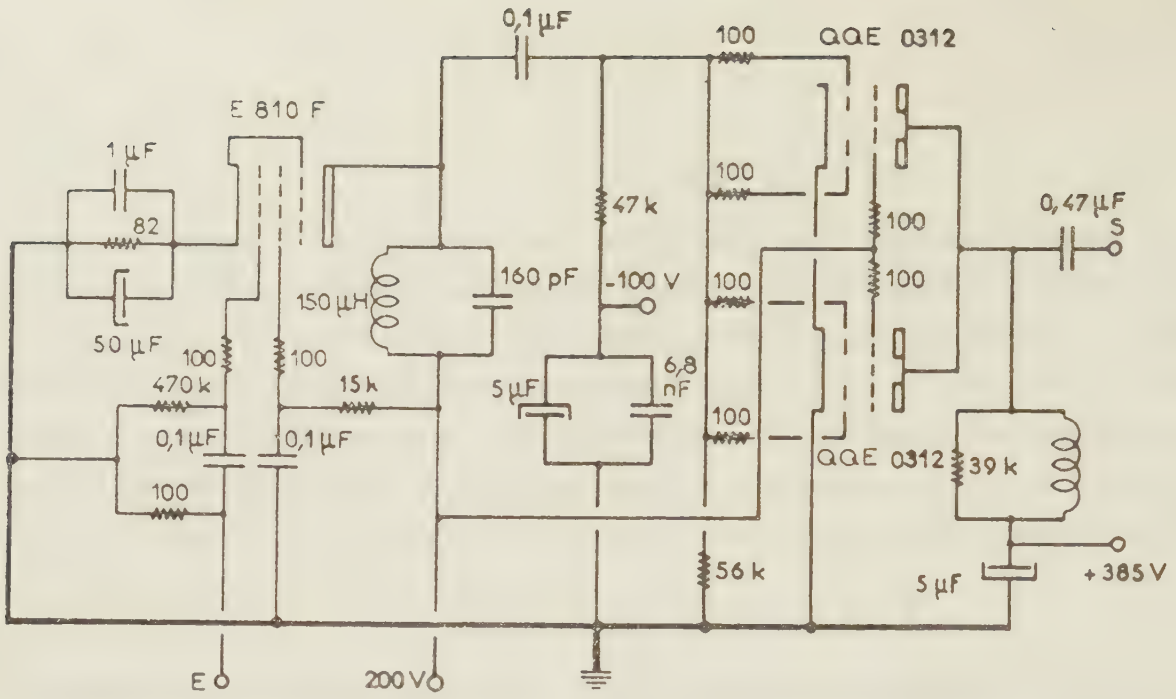


Fig.24- Schéma de l'émetteur.

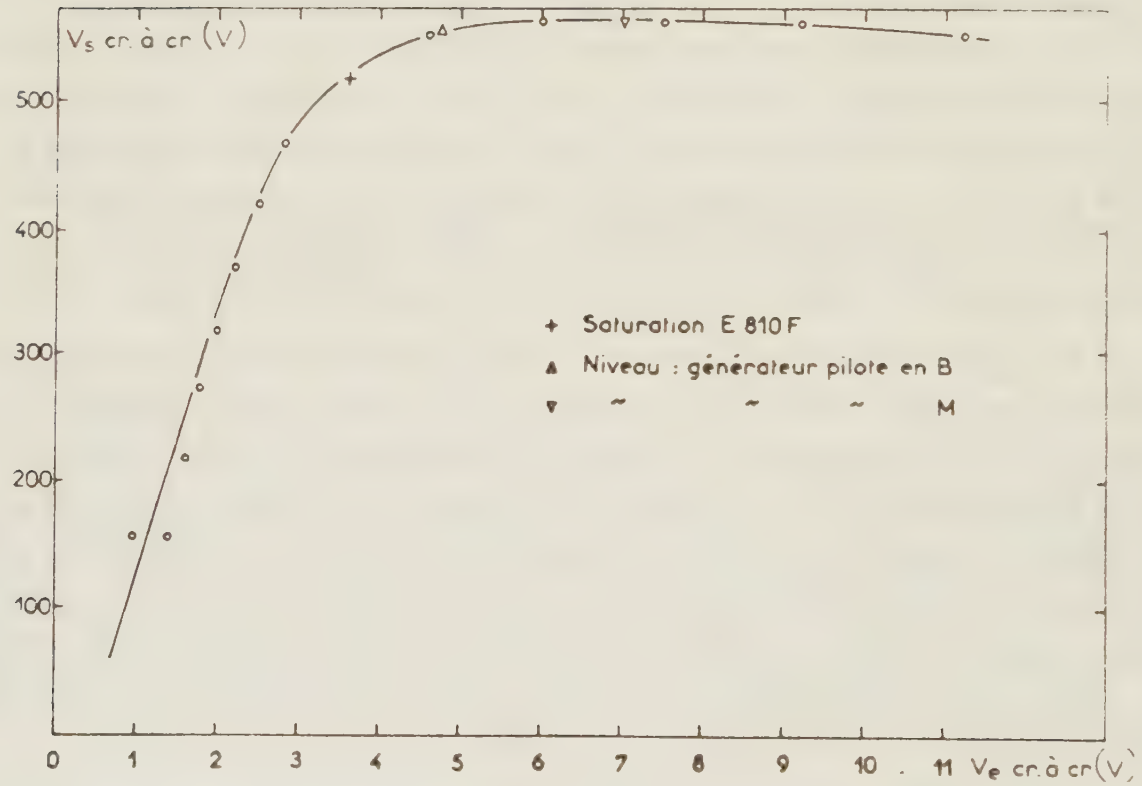


Fig.25- Courbe de transfert de l'émetteur lorsqu'il débitte sur un circuit bouchon accordé à la fréquence d'excitation et d'impédance parallèle 800Ω.

- i_f est la composante fondamentale du courant débité par l'ensemble des quatre tétrodes.

Ce courant i_f dépend du point de polarisation de la grille et de la tension d'excitation par l'intermédiaire de l'angle d'ouverture de ces tubes. Il dépend également de R et de la tension de polarisation d'anode par effet de saturation. Le calcul direct de la tension de sortie de l'émetteur est difficile (10) et on lui substitue une méthode graphique de tracé de droite de charge qui conduit au résultat par approximations successives. Cette dernière méthode donne dans notre cas un accord à mieux que 10% avec la valeur expérimentale. Les mesures ont été effectuées sur un circuit résonnant présentant une impédance parallèle de 800 Ω à l'accord. La tension de sortie de l'émetteur est, pour cette charge, de 560 V crête à crête. La tension déduite du tracé graphique est de 620 V si on néglige les effets de saturation de 510 V si l'on considère un courant d'anode de forme rectangulaire . J'en conclus que l'adaptation de l'émetteur à la charge est satisfaisante.

b) Stabilité de la tension de sortie de l'émetteur.

Les dérives de tension de sortie de l'émetteur ont deux origines; elles peuvent venir en premier lieu de dérives de tension d'entrée et, en second lieu, de dérives des caractéristiques des tubes. Ces dernières proviennent principalement des dérives des alimentations continues stabilisées du chauffage du filament et de la tension plaque; les effets de température et le vieillissement des tubes sont de moindre importance. Les dérives de tension d'entrée de l'émetteur sont dues à des variations thermiques de gain dans l'amplificateur porte assurant la connexion du générateur pilote à l'émetteur. Nous nous sommes en effet, déjà assurés de la très bonne stabilité à long terme de la tension venant du générateur pilote. La figure 25 montre un relevé des variations de la tension de sortie de l'émetteur en fonction de la tension d'entrée. Nous constatons qu'au-delà un certain niveau d'entrée de 3,5 V crête à crête qui correspond à la saturation de l'étage amplificateur d'entrée, la tension de sortie reste sensiblement constante. Afin d'augmenter le plus possible la réjection par rapport aux variations d'entrée nous nous sommes placés au sommet de cette courbe, ce qui correspond à un niveau d'entrée dans l'émetteur de 7 V crête à crête.

La stabilité des alimentations de l'émetteur a été particulièrement soignée. Les régulateurs de tension à 6,3 V (chauffage des tubes) 200 V, 385 V utilisent tous l'alimentation -100 V comme référence. Cette tension -100 V est elle-même stabilisée grâce à une diode Zener de référence à très faible dérive thermique. Des mesures systématiques de la stabilité de cette tension de -100 V ont été faites sur une période de 10 jours, l'écart relatif maximal relevé

durant cette période est de $9\ 10^{-4}$ et l'écart quadratique moyen de l'ensemble des 20 mesures est de $4\ 10^{-4}$; ceci démontre la très bonne stabilité à moyen terme (c'est-à-dire sensiblement la période d'une expérience de thermométrie) de l'alimentation de l'ensemble de l'émetteur. Un montage sur table nous a permis de mesurer la stabilité de la tension de sortie de l'émetteur durant cette même période de dix jours. La détection de ce signal a été assurée par le voltmètre à échantillonnage en utilisant le réglage $\tau_3 = 0$, $\theta_3 = \theta_1$ (fig. 2) . Cette mesure est tout à fait analogue à une mesure de susceptibilité nucléaire en ce sens qu'elle nécessite une séquence étalon afin de compenser les dérives de gain de la chaîne de réception. L'écart quadratique moyen relevé sur un ensemble de 20 mesures est de $2\ 10^{-3}$ avec un écart maximal de $3,5\ 10^{-3}$. Ce résultat est très acceptable dans notre optique de thermométrie en raison du choix de l'angle de nutation de $\pi/2$. Je pense cependant que ce montage sur table est soumis à des dérives mécaniques et thermiques qui n'existent pas sur le dispositif expérimental réel. La dispersion pratique, durant une expérience de thermométrie, de la tension de sortie de l'émetteur est plutôt voisine de celle de la tension de référence -100 V, soit $0,4\ 10^{-3}$.

Pour terminer, considérons le problème de la fuite de la chaîne d'émission en-dehors de l'intervalle de temps θ_1. L'amplificateur porte délivrant le signal d'attaque de l'émetteur est situé dans un environnement électrique assez bruyant en raison de la proximité de la logique de comptage TTL. Ce fait entraîne que, même en dehors de θ_1, on retrouve pendant une séquence de mesure une tension de 600 mV crête à crête à l'entrée de l'étage en classe C de l'émetteur. Bien que les tétrodes soient toujours polarisées largement au delà de leur cut-off, on trouve un signal de fuite de 9 mV crête à crête en sortie d'émetteur. Nous en attribuons la cause à des capacités parasites entre grille de commande et anode des tubes tétrodes. Indépendamment de ce signal de fuite, l'alimentation haute tension des anodes délivre également une tension de bruit résiduelle. Ces tensions sont suffisamment élevées pour obscurcir le signal de RMN et même éventuellement réchauffer le système de spins nucléaires (3) . Nous avons donc disposé entre l'émetteur et le circuit de résonance un interrupteur à trois couples de diodes (fig.10) dont la réjection est à ce niveau de 85 dB. Le signal de fuite de la voie émettrice est donc de 0,56 µV crête à crête sur le circuit de résonance ce qui est négligeable devant le bruit propre du récepteur. (10)

2. Alimentation de la bobine de champ principal. (11)

La valeur absolue du champ magnétique directeur intervient de deux façons

dans la valeur détectée du signal de précession libre. D'une part, par l'intermédiaire de l'angle de nutation β qui n'est donné par (4) que pour une excitation des spins, à leur fréquence de résonance :

$$\omega_n = \gamma_n \; H_o \qquad (7)$$

où H_o est le champ magnétique principal. D'autre part, par (7) dont l'effet est de décaler la fréquence de précession libre ce qui provoque des erreurs de mesure en raison de la sélectivité de la chaîne de réception. On détermine la stabilité de champ souhaitée en traçant la courbe d'évolution en champ de la tension détectée au voisinage immédiat du réglage optimal ($\beta = \pi/2$). On observe sur Al et Pt respectivement une variation de signal détecté de 10^{-3} pour des variations relatives de champ principal de $1{,}7\ 10^{-3}$ et $0{,}5\ 10^{-3}$; le cas du cuivre est traité en référence (3).

En partant de ces données, nous avons conçu une alimentation de courant continu répondant aux deux critères suivants : haute stabilité à long terme et très bonne reproductibilité. Cette alimentation a été décrite en détail dans un article récent (12) et nous ne reprendrons ici que son principe et ses caractéristiques de stabilité. L'originalité de cette alimentation réside en l'utilisation, comme élément de référence et de comparaison, d'un voltmètre différentiel à haute résolution (13). La rotation rapide de phase de la fonction de transfert de cet appareil nous a contraint à ajouter un système de correction afin d'en compenser les pôles dominants (fig. 26). Le transfert courant tension est assuré par un shunt en constantan refroidi par une circulation d'eau. Des mesures systématiques des causes de dérive thermique - référence du voltmètre différentiel, température de l'eau en circulation, forces électromotrices de thermocouple etc... - ont permis de déterminer une valeur approximative de la stabilité à long terme du courant de cette alimentation. Cette stabilité a été évaluée dans notre article à $\pm\ 5\ 10^{-5}$, ce qui va bien au delà de nos désidérata. Les méthodes de construction de bobines homogènes sont maintenant bien connues et de pratique courante au laboratoire (14). Nous ne nous attarderons pas sur ce sujet.

3. Circuits de déclenchement et de lecture.(15)

Ce paragraphe est consacré à l'ensemble des circuits logiques intervenant dans la commande et la succession des opérations exécutées au cours d'une séquence de mesure : j'en dresse ci-dessous la liste :

- Déclenchement et synchronisation d'une séquence de mesure.
- Retard entre deux séquences (pour les mesures de temps de relaxation longitudinal).

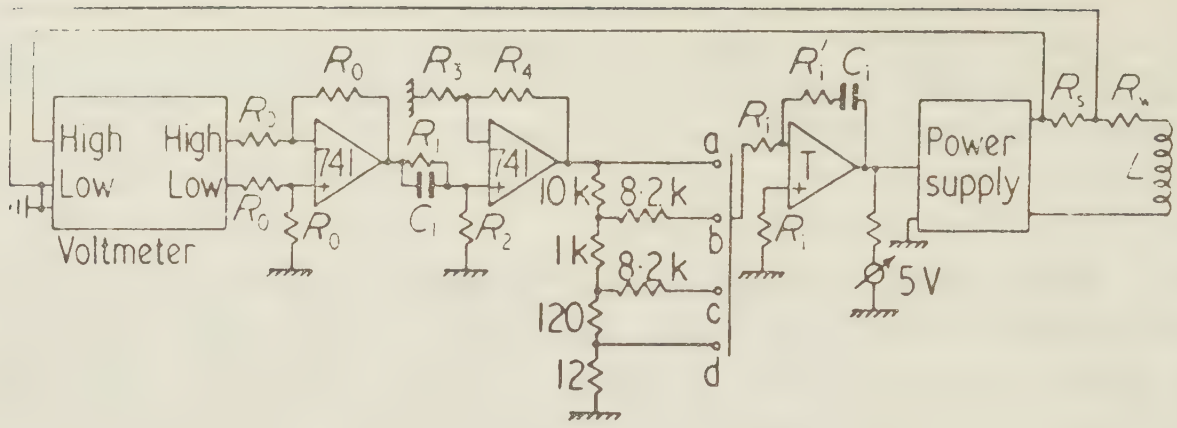


Fig.26- Schéma de l'alimentation stabilisée en courant du solénoïde de champ principal (R_0=100kΩ, R_1=3,6kΩ, R_2=390Ω, R_3=560Ω, R_4=1200Ω, R_i=2,7MΩ, R_s=0,04Ω, C_1=23µF, C_i=47µF). La résistance R'_i est ajustée en fonction de la valeur de la self L.

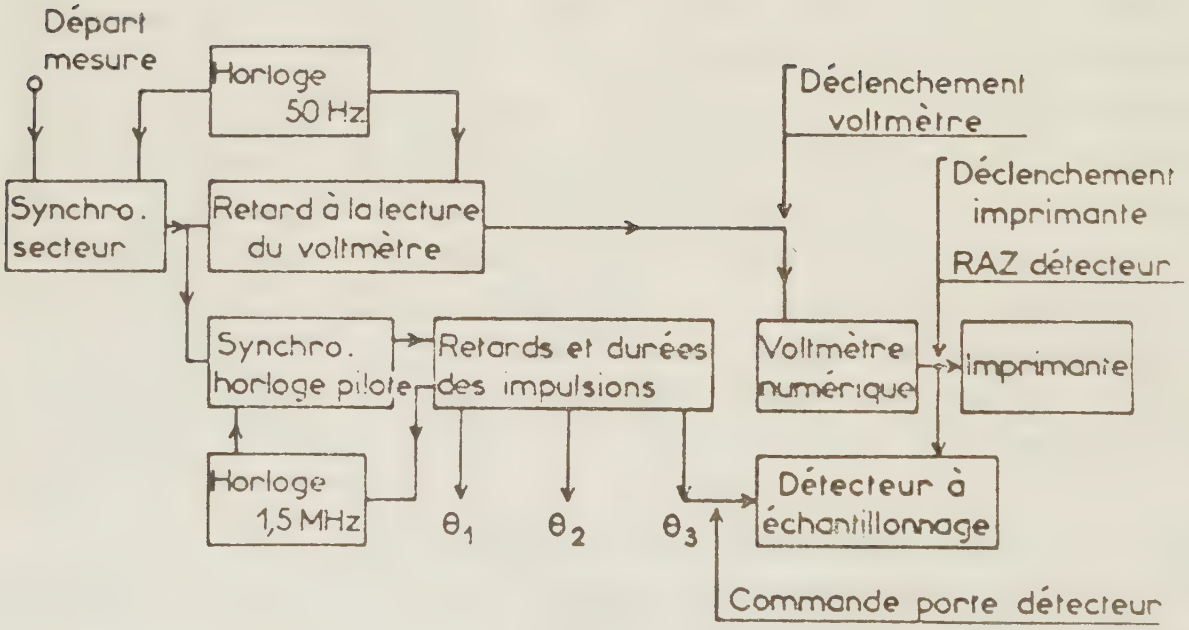


Fig.27- Schéma par blocs du système de déclenchement du spectromètre en mesure d'aimantation.

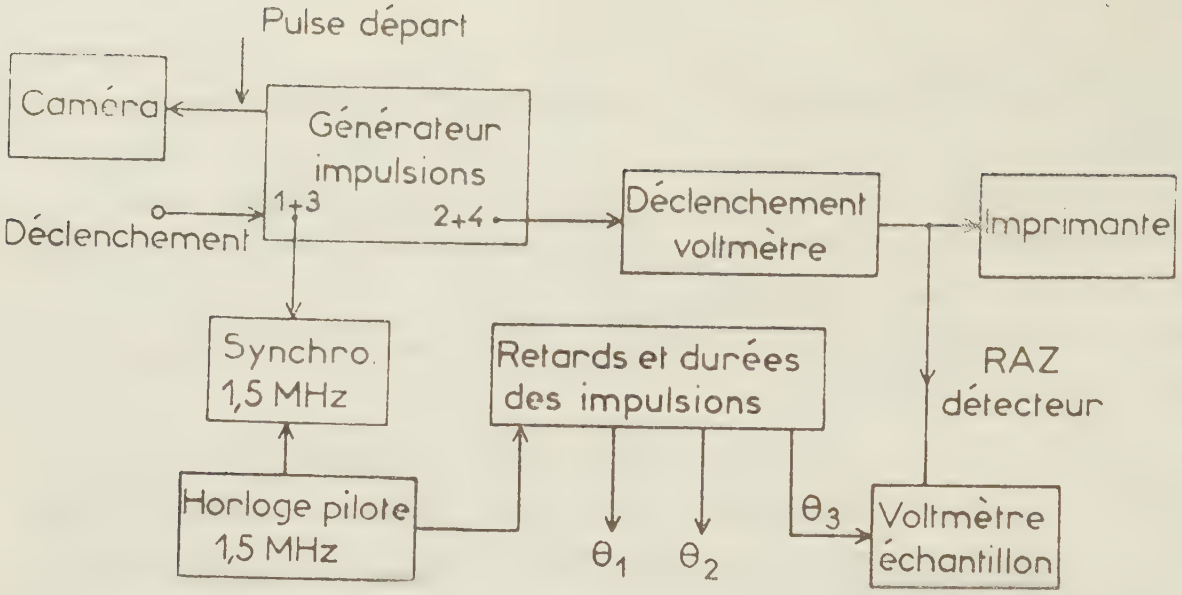
- Déclenchement de la succession des opérations à l'intérieur d'une même séquence.
- Déclenchement retardé de la lecture et de l'impression des résultats.
- Eventuellement, déclenchement de la caméra pour la mesure du temps de relaxation transversal sur oscilloscope.
- Accumulation et prise de moyenne des mesures d'étalonnages (avec commande des interrupteurs ① et ② (fig. 1)).

Plutôt que de schématiser en détail cette circuiterie logique, ce qui deviendrait très vite inextricable, je préfère en expliquer simplement les aspects principaux en m'appuyant sur les schémas par blocs donnés en figures 27 et 28. Nous avons utilisés différents modes de déclenchement des séquences de thermométrie; le schéma bloc de la figure 27 se refère à la version la plus simple et je n'insisterai que sur deux points particuliers. La synchronisation du déclenchement sur 50 Hz est réglable sur n'importe quelle phase. Elle permet ainsi de détecter une modulation parasite à 50 Hz du signal mesuré. Le retard entre le déclenchement de la séquence et celui du voltmètre permet de s'affranchir du temps d'acquisition analogique de ce dernier ; ce temps est dans notre cas de l'ordre de 300 ms (16). Dans ce mode de fonctionnement la séquence d'étalonnage est déclenchée manuellement après commutation de l'interrupteur ② . Une séquence plus élaborée a été utilisée généralement en thermométrie; elle s'est également avérée très utile lors de la calibration de l'atténuateur du générateur pilote. Cette mesure de température consiste en une succession d'une séquence de RMN et de dix séquences d'étalonnage; un compteur annexe enregistre la tension détectée indépendemment du voltmètre * , ce qui permet d'obtenir en fin de séquence la valeur moyenne des étalonnages et ainsi d'augmenter la précision du résultat.

Le mode de déclenchement utilisé, pour les mesures des temps de relaxation T_1 et T_2 est illustré figure 28. Nous utilisons alors un voltmètre rapide (17) pour lequel le temps d'acquisition analogique est inférieur à 0,5ms. Un générateur d'impulsion externe très versatile permet de déclencher indépendamment la caméra (t=0), la séquence pilotée à 1,5 MHz (1 et 3), et le voltmètre numérique (2 et 4); les temps T_i, t_i sont réglables indépendamment les uns des autres avec une résolution de 10^{-3} (18), et peuvent varier sur une gamme très étendue. Ce générateur a également servi pour des mesures sur trois séquences en utilisant les propriétés de déclenchement des appareils sur les fronts des impulsions 1 à 4.

---

* Le voltmètre en question (16) utilise une technique de conversion analogique digitale à rampes, ce qui rend la prise de moyenne extrêmement simple.



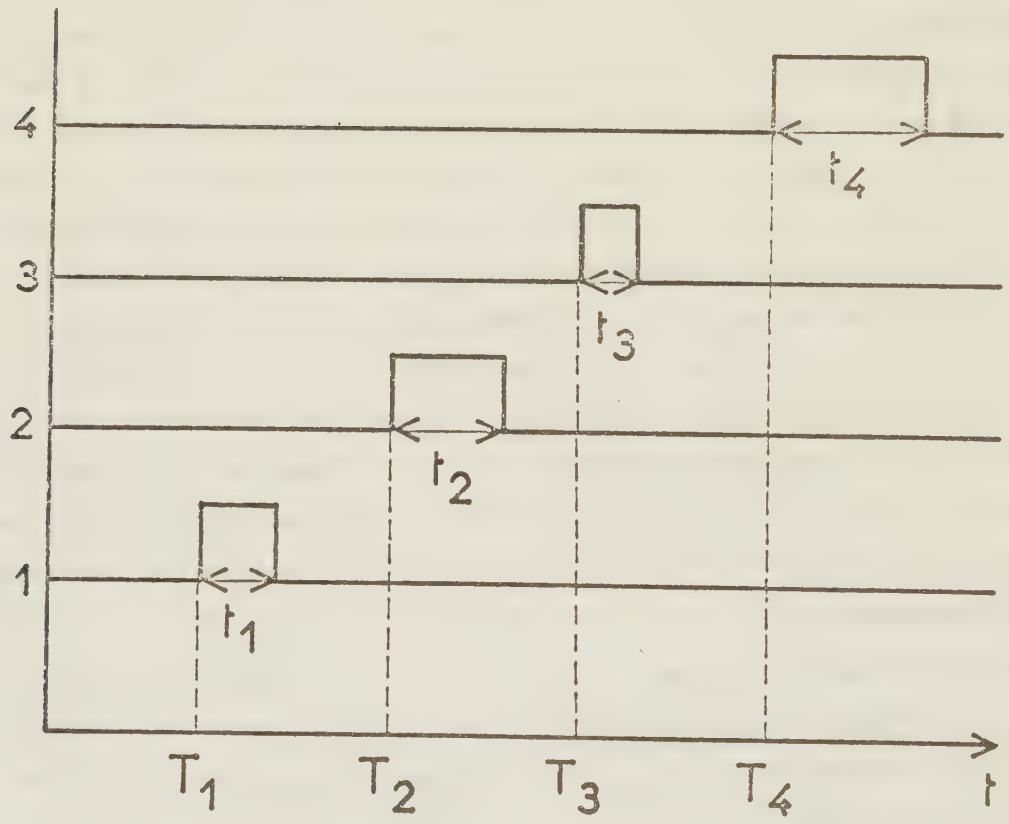


Fig.28- Schéma par blocs du système de déclenchement du spectromètre en mesure de temps de relaxation spin réseau. Le générateur (1+3,2+4) délivre des impulsions dont la position T_i et la durée t_i sont règlables avec une résolution de 10^{-3}.

III.6. DISPOSITIFS CRYOGENIQUES.

1. Le réfrigérateur à dissolution.

La production des basses températures a été assurée par un réfrigérateur à dissolution de He^3 dans He^4 mis en service au laboratoire au deuxième trimestre de 1967*. La première version de ce réfrigérateur a été conçue et réalisée en 1967 par E. Varoquaux et la seconde en 1970 par J. Avenel. Les principes, les calculs et les performances de ce réfrigérateur sont décrits dans la thèse de E. Varoquaux(19) ; la thèse de J. Avenel (20) est consacrée à un aspect plus technique de la question, en particulier choix des matériaux, détails de construction, mise au point etc... Nous ne nous attarderons donc pas sur le fonctionnement du réfrigérateur sujet qui est maintenant bien connu, nous indiquerons seulement quelques points particuliers spécialement adaptés à notre type de mesure; ce sont principalement le dispositif porte-échantillon de la partie froide et la jauge de pression osmotique.

Une vue simplifiée de la partie froide du dispositif cryogénique est donnée en figure 29. La partie centrale de ce schéma correspond au réfrigérateur lui-même, avec au sommet le bain de prérefroidissement d'^{4}He pompé. De haut en bas on trouve ensuite le distillateur dont la température normale de fonctionnement est de 0,7 K, et enfin la chambre de mélange où se produit la dissolution de ^{3}He dans ^{4}He. L'une des caractéristiques les plus plaisantes de ce système est la rapidité de sa descente en température ; la chambre de mélange atteint, en effet, une température de 30 mK une heure seulement après la mise en circulation du mélange ^{3}He-^{4}He de réfrigération. La température limite de cet ensemble est d'environ 24 mK, il faut cependant remarquer que le circuit d'expérience charge considérablement le réfrigérateur.

Les mesures de thermométrie ont été, en majorité effectuées sur des échantillons métalliques plongés dans la chambre de mélange du réfrigérateur. La première version de cette chambre moulée dans de l'épibond 100A (21), s'est avérée peu pratique en raison de la difficulté d'opérer des modifications. Aussi avons nous adopté par la suite un système démontable qui a depuis donné entière satisfaction et que nous avons reconduit lors de la conception de la chambre d'expérience.

Le corps de ce dernier type de chambre est usiné dans du makrolon (22).

---

* L'intérêt de cet appareil par rapport à la technique de désaimantation d'un sel est que la production de froid se fait de manière continue, ce qui rend les expériences à basses températures bien plus aisées.

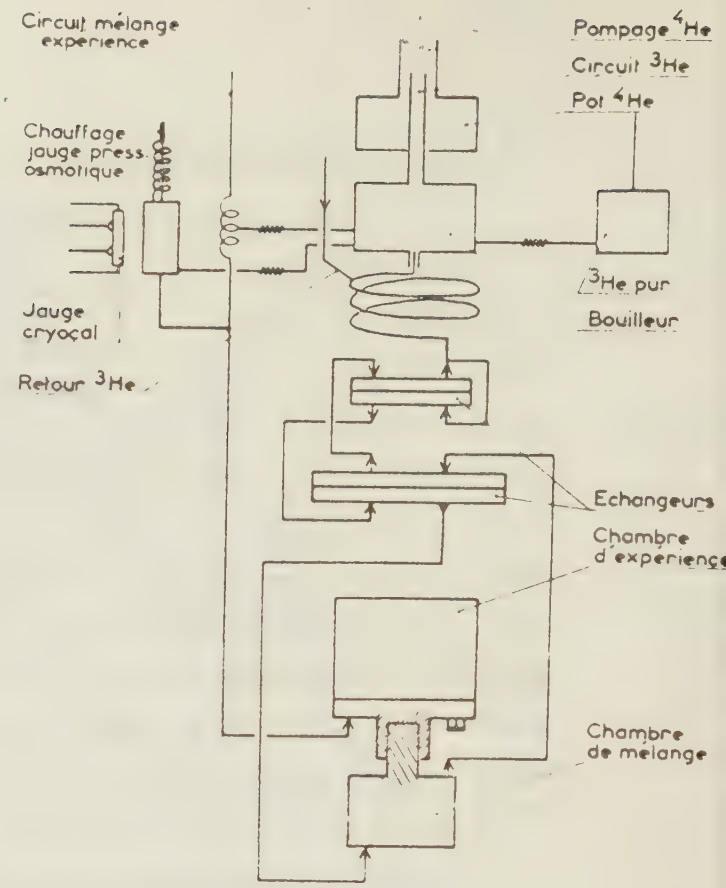


Fig.29- Schéma synoptique du réfrigérateur à dissolution et des circuits annexes d'expérience et de thermométrie par comparaison à l'échelle T_{62}.

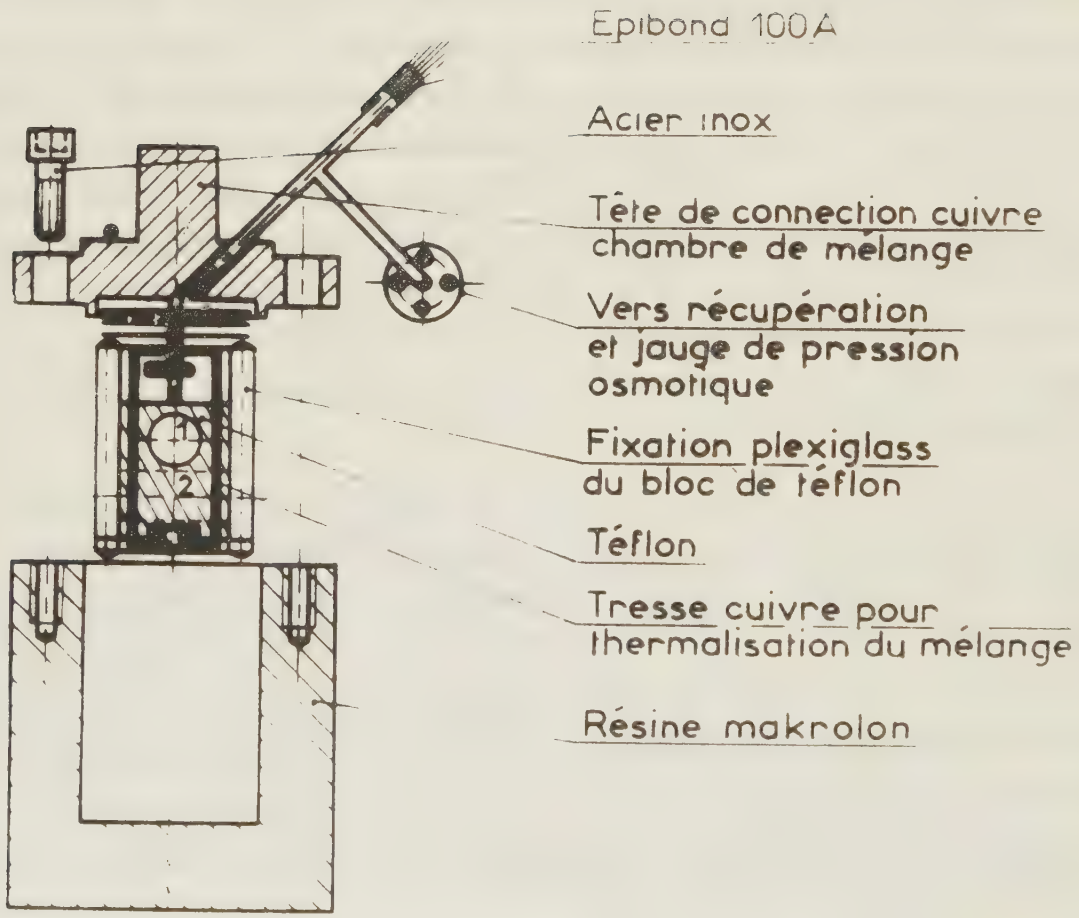


Fig.30- Vue éclatée de la chambre d'expérience : ● résistance 220 Ω Speer ; ▨ jauge au germanium ; ⊘ résistance 150 Ω Allen Bradley ; ⊗ résistance d'asservissement ; 1-2 positions des deux bobinages de RMN.

Ce polycarbonate supporte admirablement les chocs thermiques et se travaille aisément; nous avons pu ainsi y tarauder huit points de fixation du couvercle qui ont supporté sans défaillance une série de dix cycles d'expérience, c'est-à-dire mise en froid, réchauffement, démontage. La fermeture de cette enceinte est assurée par un couvercle en cuivre, le serrage par des vis en acier inoxydable et l'étanchéité par un joint d'indium de 0,5 mm de diamètre. Ce système s'est avéré très pratique et sûr; le mode de fermeture ne nous a en effet apporté aucun ennui d'étanchéité. Il faut cependant noter que l'hélium diffuse à travers cette résine au dessus de la température de l'azote liquide ce qui rend les tests de fuite très délicats.

Sur le schéma de la partie froide du système cryogénique, on note la présence de deux circuits annexes. Le premier est un bulbe à ^3He thermalisé au distillateur, utilisé pour étalonner les résistances et jauges au germanium faisant office de thermomètres secondaires entre 1,2 K et 2,2 K. Cet étalonnage est effectué en mesurant la pression de vapeur saturante de l'hélium trois (échelle T_{62}). Le second circuit, a été mis en place en septembre 1973, pour une nouvelle série d'expériences sur les solutions ^3He-^4He à concentration et pression variables (mesure de susceptibilité, coefficient de self diffusion, pression osmotique). Nous avons effectué jusqu'à présent des mesures de grande précision sur la susceptibilité d'une solution à 9,1% d'^3He dans ^4He à pression nulle et sous pression atmosphérique (23). L'intérêt de cette nouvelle configuration pour nos expériences de thermométrie réside dans le contact thermique assez lâche avec le réfrigérateur qui a considérablement amélioré la stabilisation de la température du bain d'hélium dans lequel baigne l'échantillon de RMN. Il est en effet très difficile d'asservir la température de la chambre de mélange du réfrigérateur car la stabilité intrinsèque du montage est marginale ce qui provoque des réponses oscillantes aux perturbations de chauffage introduites au niveau de la chambre de mélange. (24).

2. La chambre d'expérience.

La figure 30, représente une vue en coupe de la chambre d'expérience utilisée lors des manipulations les plus récentes. Elle a permis une vérification de notre thermométrie par comparaison directe des températures données par Al et Cu, et quatre expériences sur des alliages dilués de manganèse dans le cuivre.

La forme de la platine de cuivre servant de couvercle est conçue de manière à s'engager dans un logement aménagé au sommet de la chambre de mélange; le serrage de cette connexion est assuré par un collier en téflon dont le coefficient de dilatation est supérieur à celui du cuivre. Un tube en forme de T

constitue le seul accès à cette chambre. On y amène d'un côté la solution d'hélium à étudier et de l'autre on prélève les informations délivrées par les résistances et jauge de température. Un décrochement dans la partie inférieure de cette platine permet une mise en place précise du fil d'indium. La partie centrale de cette chambre comporte un bloc de téflon entouré d'un système de fixation en bakélite pour minimiser le volume réservé au liquide et servir de support à l'équipement interne. Celui-ci comprend des résistances et jauges de température couvrant toute notre gamme de mesure et deux bobinages de résonance positionnés perpendiculairement afin de diminuer au maximum leur couplage magnétique (on observe une isolation entre ces deux bobinages de 48 dB). Le bloc de téflon est entouré d'une tresse de fils de cuivre afin d'accélérer l'équilibre thermique au sein du mélange ^3He-^4He.

3. Opérations de démarrage d'une expérience à très basse température.

Le démarrage d'une expérience à basse température comporte deux étapes distinctes : la première et la plus longue est l'opération de mise en froid, la seconde est consacrée au réglage des paramètres du thermomètre.

La mise en froid, une fois terminée les tests d'étanchéité et les opérations de prévidage, débute par le prérefroidissement à la température de l'azote liquide. Cette descente en température dure environ 12 heures. Après de nouveaux tests d'étanchéité on procède au remplissage du vase d'hélium. Un dernier test à cette température est nécessaire avant la mise en route du réfrigérateur à ^4He. Puis on condense le mélange de réfrigération; l'ensemble de ces opérations nécessite environ 5 heures. On peut alors démarrer le réfrigérateur à dissolution qui une heure à une heure et demie plus tard atteint une température de 30 mK.

Quand le système de réfrigération est à son régime, nous condensons le mélange du circuit d'expérience (17 cm^3 liquide) cette opération très longue dure environ 15 heures et termine la première phase de mise en route.

Le réglage des paramètres de l'électronique commence par l'accord du circuit de résonance sur la fréquence du générateur pilote, il se poursuit par l'adaptation de ce circuit côté émetteur. Cette phase de réglage se termine par l'ajustement de la valeur du champ puis des durées θ_1,θ_2,θ_3, et τ_3. Nous sommes alors, une fois réglé le gain de la chaîne de réception pour la température d'essai, en mesure d'entreprendre la calibration du thermomètre (voir chapitre I).

4. Techniques de mesure et de régulation à basse température.

Un ensemble de résistances au carbone et de semi-conducteurs dopés donne une indication des températures en divers points du réfrigérateur. Les caracté-

ristiques essentielles des éléments thermométriques utilisés sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	R ambiante	77 K	4,2 K	2 K	1,2 K	25 mK
220 Ω Speer*	220 Ω				680 Ω	160 kΩ
100 Ω Speer***	1240 Ω	1395 Ω	1670 Ω	2250 Ω	2800 Ω	100 kΩ
150 Ω A B**	150 Ω	230 Ω	1660 Ω	12 kΩ	120 kΩ	
type A(103)CGE				3,38kΩ	17,7 kΩ	
CR 500 Cryocal	5,8 Ω	7,7 Ω	520 Ω	2050 Ω	8400 Ω	

Nous avons effectué des mesures systématiques des paramètres thermiques des résistances amincies (100 Ω Speer). Elles ont révélé d'une part une réduction considérable de la résistance thermique à température donnée par rapport aux résistances 220 Ω Speer, et d'autre part une constante de temps de retour à l'équilibre après perturbation, inférieure à 0,5 s à 60 mK ce qui est négligeable devant le temps d'évolution de la température de la chambre de mélange du réfrigérateur à cette température. Ces résistances ont donc été utilisées dans la partie la plus froide du circuit cryogénique.

Au long de notre cycle d'expériences nous nous sommes intéressés à l'évolution thermique d'un petit nombre de points du circuit. Le premier de ces points est le bulbe à ^{3}He qui n'est utilisé que lors des expériences de calibration des résistances et jauges à semiconducteur dans la gamme 1 à 2 K. Le second est le bulbe de la jauge de pression osmotique dont la gamme d'évolution thermique va de 1,3 K à 1,5 K dans les conditions normales d'utilisation. La chambre d'expérience, élément central, est abondamment garnie (fig. 30) de sondes thermométriques dont certaines sont fixées sur le couvercle en cuivre et servent à la stabilisation thermique de cette chambre, et d'autres, plongées dans le mélange ^{3}He-^{4}He indiquent l'évolution de température au voisinage des échantillons métalliques de RMN.

---

* Le fit T = f(R) est effectué suivant la formule (25)

$$\text{Ln } T = -A - B\,\xi + \text{Ln}\left[\frac{\xi}{(\xi-1)^2}\right] \qquad \text{avec} \qquad \xi = \frac{\text{Ln}R}{\text{Ln}R_o}$$

R_o est la valeur de la résistance à l'ambiante

** Le fit T = f(R) est effectué suivant la formule de Clément (26)

$$\frac{1}{T} = A^2 \text{ Ln } R + \frac{B^2}{\text{Ln } R} + 2AB$$

*** Ces valeurs varient évidemment d'une résistance amincie à l'autre (27).

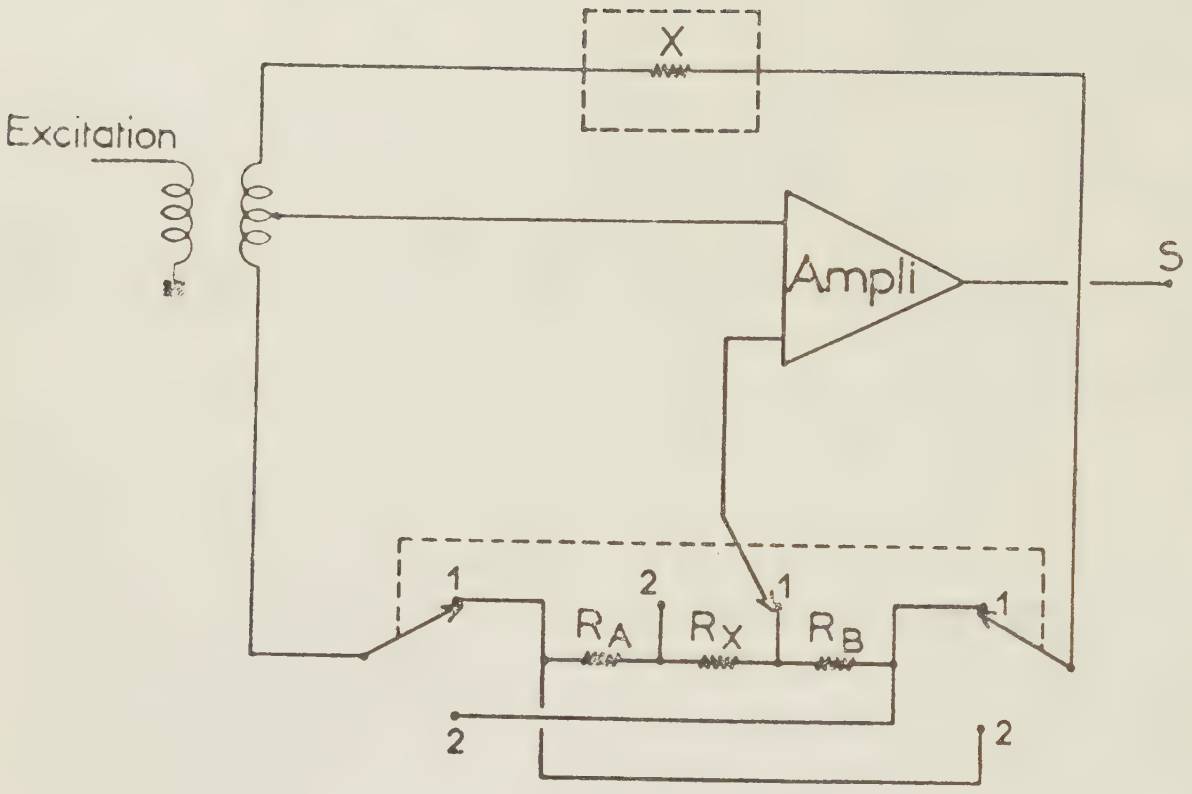


Fig.31- Principe de mesure d'une résistance 4 fils. En position - 1 - l'équilibre du pont est réalisé si $X_1 + R_B = R_X + R_A$; en position - 2 - cet équilibre est réalisé si $X_2 + R_A = R_X + R_B$; d'où $R_X = (X_1 + X_2)/2$.

a) Pont de mesure des résistances cryogéniques.

La mesure des résistances des éléments thermométriques est rendue difficile dans notre gamme de température par l'importance de la résistivité thermique de ces éléments. Afin d'éviter tout effet d'échauffement parasite, il faut réduire la puissance de mesure jusqu'à 10^{-14} Watt. Aucun appareil commercial ne satisfaisant à cet impératif, E. Varoquaux et P. Piéjus ont conçu en 1969 un système de pont alternatif de mesure adapté à cette gamme de travail. Ce pont a depuis lors été amélioré puis adapté aux mesures en quatre fils (fig. 31) et enfin soumis récemment à publication (28). Ce montage commercialisé par la société Siemel équipe, dans sa première version, de nombreux laboratoires spécialisés dans le domaine des très basses températures. La précision ultime du pont provient du bruit intrinsèque du préamplificateur. Elle correspond par exemple, à une incertitude de 25 μK à 100 mK pour une résistance 220 Ω Speer dont la puissance d'excitation est de 7,4 10^{-14}W *, et à 4,4 μK à 1,2 K pour une jauge Cryocal à 1,2 10^{-10}W de puissance d'excitation et ce, pour une bande passante de détection de 0,25 Hz. Les mesures réelles de température sont en fait perturbées par des bruits parasites qui sont soit d'origine thermique soit d'origine électrique. Les parasites électriques viennent du couplage entre fils de mesures ou de la vibration de ces fils dans le champ magnétique de RMN. Différentes précautions ont permis de diminuer ces parasites électriques mais ce phénomène demeure néanmoins le facteur de bruit dominant, principalement pour les éléments soumis au champ magnétique.

b) Asservissement de température.

Les mesures de thermométrie par RMN demandent une température stable à mieux que 10^{-3} sur des temps allant jusqu'à une dizaine d'heures et dans une gamme étendue de température. Une telle stabilité de température nécessite un taux de contre réaction élevé de la chaîne d'asservissement afin de serrer au plus près le point de consigne. La fonction de transfert en boucle ouverte d'un d'un système cryogénique évolue rapidement avec la température en raison de la variation importante des résistances thermiques et des capacités calorifiques. Afin de satisfaire à ces deux conditions,nous avons conçu un système de régulation simple (29) à contrôle proportionnel muni d'un réseau de compensation avance retard. Il est bien connu que l'introduction d'un tel réseau améliore considérablement les conditions d'asservissement et permet ainsi de diminuer l'erreur de position de la quantité à réguler. La profondeur de cette compensation a été fixée empiriquement à 20 dB et le dispositif spécialement étudié

---

* L'échauffement parasite de cette résistance est de 75 μK pour cette puissance d'excitation.

par Aline Ghozlan afin de favoriser un réglage simple de la fréquence centrale de ce réseau. Ce correcteur ajustable par plots de 0,001 Hz à 100 Hz est très aisément réglable sur une dynamique de fréquence d'un facteur dix. Ce dispositif, soumis récemment à publication (29) a répondu parfaitement à nos impératifs de régulation de température aussi bien pour les expériences de calibration de résistances que pour la stabilisation des chambres de mélange ou d'expérience.

J'ai signalé précédemment la simplicité de régulation de la chambre d'expérience. La chaleur apportée ou évacuée de cette cellule, transite par la section de connexion en cuivre. Or, dans cette gamme de température le temps de réponse du cuivre est très faible ($< 1s$) en raison d'une forte conductibilité thermique et d'une très faible capacité calorifique; le système est donc pratiquement idéal. Nous avons obtenu de cette façon de bien meilleurs résultats qu'en pratiquant un asservissement direct de la température du liquide. L'évolution de la température du liquide vers le point de consigne est indiquée par la variation des résistances situées à l'intérieur de cette chambre. Le temps de mise en équilibre du liquide dépend, à configuration donnée, de trois facteurs: en premier lieu, et d'évidence, de l'écart avec le point de consigne précédent, ensuite de la température de fonctionnement, et enfin du sens de variation - il est évidemment plus facile de pratiquer un réchauffement qu'un refroidissement de la chambre d'expérience -.

III.7. CONCLUSION.

Nous pouvons résumer, en conclusion, les points les plus importants apparus au cours de la présentation de notre appareillage. La mesure très précise de l'amplitude du signal de précession libre d'un échantillon métallique à température donnée, que ce soit à des fins de thermométrie ou pour des mesures sur des systèmes physiques comme au chapitre II, réclame des précautions exceptionnelles :

- La température de mesure doit être d'une stabilité à long terme compatible avec la précision de détection du système électronique. Une telle condition n'est respectée que si le dispositif d'asservissement à la température demandée permet un taux de contre réaction élevé et donc une erreur faible du premier ordre, et si la référence elle-même n'amène pas de son côté de dérives supplémentaires.

- D'autres précautions se rapportent au système de spectrométrie lui-même. Deux paramètres influent sur l'amplitude du signal "s" (III.2), il s'agit du champ directeur H_0 et du champ radiofréquence H_1. Des mesures systématiques de

stabilité thermique de la tension de sortie de l'émetteur et du courant d'alimentation du bobinage supraconducteur ont démontré l'excellente qualité de reproductibilité de ces deux paramètres. Un angle de nutation voisin de $\pi/2$ a encore diminué l'influence d'une instabilité éventuelle du champ H_1. L'introduction d'une séquence d'étalonnage du gain de la chaîne de réception du spectromètre a permis de compenser les dérives thermiques de tous les éléments de cette chaîne, et ainsi de reporter notre attention sur la stabilité du générateur pilote.

La seconde qualité essentielle du spectromètre est la linéarité de l'ensemble de la chaîne de détection. L'introduction de l'atténuateur [2] a permis de limiter la dynamique des éléments autres que le préamplificateur à une gamme expérimentale de 10 dB. J'ai présenté en Appendice 1 et appliqué au paragraphe III.4, une méthode simple de mise en évidence de certaines non-linéarités. L'introduction au niveau du générateur pilote de deux tensions de sortie de rapport calibré K_o a permis une mise au point très simple des autres éléments de la chaîne de réception.

C'est la qualité de l'appareillage décrit dans ce chapitre qui autorise les mesures physiques de grande précision présentées et discutées au long des deux chapitres précédents.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre III

1. Oscillateur commercial fourni par les Laboratoires de Piezo-électricité, 4-6, rue des Montiboeufs, Paris 20e.

2. Relais type HGRM, Clare, 29, rue de Versailles, Chevreuse,(78).

3. O. Avenel, P. Piéjus, E. Varoquaux - IEEE Trans., IM-19, (1970), 408.

4. Enceinte thermostatée C.S.F., type N.E.C.A. - 52, rue Guynemer , Issy-les-Moulineaux (92).

5. Bolomètres Flucke, modèle A 55 (sensibilités 2 V, 1 V, 0,5 V). Importateur : Radio Equipement Antarès, 9, rue Ernest Cognacq, Levallois (92).

6. Attenuateur Texscan, modèle SA 58. Importateur : M.B. Electronique, 29, rue E. Duclaux, Suresnes (92).

7. D. Rigaud, G. Leroy, M. Savelli - Onde Electrique, 5, (1971), 7.

8. D. Bloyet, P. Piéjus, E. Varoquaux, O. Avenel - Rev.Scient.Instr., 44, (1973), 383.

9. Le montage de l'émetteur a été effectué par Jean Coustham du Service de M. Roubeau du C.E.N.-Saclay (Orme des Merisiers).

10. Radio Engineering - E.K. Sanderman, Ed. Chapman and Hall, LTD, London, (1947).

11. L'étage de puissance de l'alimentation a été conçu et réalisé par Patrick Gonord.

12. D. Bloyet, P. Gonord, E.J.A. Varoquaux, C. Vibet - J. Phys.E, Scient. Instr., 8, (1975), 636.

13. Voltmètre, type 3420 B, Hewlett-Packard, Quartier de Courtaboeuf, Orsay (91).

14. B. Girard, M. Sauzade - Nucl.Inst. and Meth., 25, (1964), 269.
R.J. Hanson, F.M. Pipkin - Rev.Scient.Instr., 36 (1965), 179.

15. Pour l'essentiel, les circuits à logique TTL de déclenchement et de lecture ont été conçus et montés par Olivier Avenel et Jean Coustham du Service de M. Roubeau du C.E.N.-Saclay (Orme des Merisiers).

16. Voltmètre Newport, modèle 2000-2, Importateur : Eurotron, 7 avenue du Général Leclerc, Choisy-le-Roi (94).

17. Voltmètre 3480 A, option 005, tiroir 3482 A, Hewlett Packard, Quartier de Courtaboeuf, Orsay (91).

18. D. Bloyet, S.K. Kan - Rev. Phys. Appl., 6, (1971), 475.
Le générateur utilisé a été construit par C. Duret.

19. Thèse E. Varoquaux - Orsay, (1971).

20. Thèse J. Avenel - Orsay, (1973).

21. Epibond 100 A - Furane Plastics, 16 Spielman Road, Fairfield, New Jersey, USA.

22. Makrolon fourni par les Ets. Gachot S.A., département Plastiques, B.P. 14, Soissy sous Montmorency (95).

23. A. Ghozlan, D. Bloyet, E. Varoquaux, C. Vibet - C.R.Ac.Sc., B 280, (1975),259.

24. A. Ghozlan, J. Avenel, D. Bloyet, E. Varoquaux - C.R.Ac.Sc., B 275,(1972),403.

25. E. Varoquaux - C.R.Ac.Sc., B.265, (1967), 1372 .

26. J.R. Clément, E.H. Quinnel - Rev.Scient.Instr., 23, (1952), 213.

27. Les résistances amincies 100 Ω Speer nous ont été fournies par Daniel Le Fur du Laboratoire de Physique des Solides.

28. Ce pont pour mesure de résistances à basse température est commercialisé par la Société Siemel, 85, avenue Carnot, Cachan (94).

29. A. Ghozlan, D. Bloyet, E. Varoquaux - Rev. Phys. Appl., 10, (1975), 463.

Appendice I

DETECTION DES NON-LINEARITES PAR LA METHODE DU RAPPORT K

1. PRINCIPE DE LA METHODE

Le dispositif expérimental de recherche des non-linéarités d'un amplificateur est schématisé en figure III.19. La méthode employée suppose une connaissance parfaite de la courbe de réponse du détecteur utilisé , le voltmètre à échantillonnage ou éventuellement un bolomètre. Le principe de cette méthode consiste à appliquer successivement aux éléments à tester deux tensions d'entrée parfaitement monochromatiques dont le rapport K_o des amplitudes est bien connu ; il suffit de comparer K_o au rapport K des tensions de sortie. Si l'élément considéré est non-linéaire, l'onde de sortie est distordue et comporte un taux non négligeable d'harmoniques ; la valeur du rapport K dépend donc du type de détecteur utilisé. Nous avons utilisé deux modes de détection :

a) - Une détection linéaire en bande étroite - approximation du premier harmonique - valable pour toute détection asynchrone pourvu qu'un filtre passe bande à coefficient de sélectivité élevé soit positionné entre l'élément à tester et le détecteur.

b) - Une détection de tension efficace en bande large par utilisation de bolomètres.

Calculons tout d'abord, pour ces deux méthodes de détection, l'évolution du rapport K/K_o pour une fonction de transfert non linéaire quelconque, nous illustrerons ensuite ces calculs par diverses mesures effectuées sur l'étage de puissance du préamplificateur.

2. APPROXIMATION DU PREMIER HARMONIQUE

Nous nous intéressons dans ce calcul aux non-linéarités faibles car la détection des saturations franches ne présente aucune difficulté.

Soit une tension v_e appliquée à un montage de gain $G(v_e)$, sa tension de sortie v_s s'écrit :

$$v_s = G(v_e)\, v_e \qquad (1)$$

Pour un circuit légèrement non-linéaire, on peut écrire :

$$G(v_e) = G_0 [1 + f(v_e)] \qquad (2)$$

où $f(v_e) \ll 1 \quad \forall v_e$ et $f(0) = 0$

Appliquons une tension v_e sinusoïdale de la forme :

$$v_e = a \cos \phi \qquad (3)$$

v_s s'écrit alors :

$$v_s = G_0 a \cos\phi [1 + f(a \cos\phi)]$$

Le passage dans un filtre passe bande à fort coefficient de sélectivité et accordé à la fréquence d'excitation conduit à ne considérer que l'amplitude de la composante fondamentale. Si, de plus, l'élément testé n'introduit pas d'effet d'hystérésis ou autre retard de désaturation*, le signal de sortie de filtre s'écrit :

$$v'_s = \frac{G_0 a}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2\phi [1 + f(a \cos\phi)] \, d\phi \qquad (4)$$

Si on applique deux niveaux d'entrée de rapport K_0, le rapport K des niveaux de sortie du filtre passe bande s'écrit :

$$\frac{K}{K_0} = \frac{\pi + \int_0^{2\pi} \cos^2\phi \, f(K_0 a \cos\phi) \, d\phi}{\pi + \int_0^{2\pi} \cos^2\phi \, f(a \cos\phi) \, d\phi} \qquad (5)$$

En appliquant l'hypothèse de départ d'un taux de distorsion faible, (5) s'écrit aussi :

$$\frac{K}{K_0} = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2\phi \, [f(K_0 a \cos\phi) - f(a \cos\phi)] \, d\phi \qquad (6)$$

D'une analyse de l'expression (6), on déduit immédiatement que cette méthode est insensible à une non-linéarité de fonction de transfert de la forme :

---

* S'il n'y a qu'un déphasage entrée sortie, dû par exemple à une excitation d'entrée au voisinage de la fréquence de coupure, on peut toujours translater l'origine des temps et négliger ainsi cet effet.

$$G = G_o\,(I + \eta) \text{ pour } V_e > o$$
$$G = G_o\,(I - \eta) \text{ pour } V_e < o \qquad (7)$$

ce qui est parfois le cas dans les amplificateurs en classe B.

De la même façon on peut montrer aisément qu'elle est également insensible aux variations de gain de la forme :

$$G = G_o\,(1 + \alpha\, v_e) \qquad (8)$$

où α est une constante.

Par contre, pour une variation de G en $G = G_o\,(1 + \alpha\, v_e^2)$ (9)

il vient : $$\frac{K}{K_o} = 1 + \frac{3}{4}\,\alpha\, a^2\,(K_o^2 - 1) \qquad (10)$$

On voit donc que si notre méthode de détection des non-linéarités n'est pas sans défauts, elle permet toutefois une mise au point rapide de certains amplificateurs pour lesquels les courbes de saturation sont suffisamment irrégulières pour que l'intégrale (6) soit différente de zéro pour certains valeurs de a.

3. DETECTION PAR BOLOMETRIE

Dans le cas d'une détection bolométrique, un calcul analogue à celui que nous venons de présenter plus haut, aboutit, pour des distorsions faibles, à un résultat en tous points identique à (6). Nous allons, au prochain paragraphe, appliquer ces résultats au cas particulier de l'amplificateur de puissance intégré en deux exemplaires dans notre spectromètre.

4. ETUDE DE LA LINEARITE DE L'ETAGE DE PUISSANCE DU PREAMPLIFICATEUR (figure III.13)

Résumons tout d'abord les causes de distorsions du signal de sortie de cet amplificateur. Nous avons signalé au paragraphe III.3 la saturation de l'amplificateur différentiel d'entrée qui est responsable de la limitation du niveau de sortie. On peut également invoquer l'évolution du gain de l'étage de commande en fonction de la tension instantanée de sortie. En effet, un calcul

simple montre que pour les valeurs utilisées le gain de cet étage passe de 4,5 pour une tension de sortie de +13 V à 5,3 pour une tension de sortie de -13 V ; de la même façon, l'impédance de sortie évolue entre ces deux niveaux de 230 Ω à 50 Ω.

D'autres phénomènes de distorsions viennent du fonctionnement en classe AB de l'étage de sortie. Une première non-linéarité est causée par la différence de gain en courant des transistors complémentaires de sortie. Cette distorsion est plus importante si l'on commande l'impédance de charge en courant plutôt qu'en tension, c'est-à-dire, pour un amplificateur donné, si la charge diminue. Le second effet non linéaire intervient à bas niveau au passage par recouvrement de la conduction des transistors PNP aux transistors NPN. On diminue ce phénomène en appariant soigneusement les transistors et en faisant circuler au repos un léger courant de manière à adoucir la transition entre les deux demi-amplificateurs (classe AB). La présence dans les émetteurs des transistors de sortie de résistances de contre-réaction permet également de minimiser cet effet non linéaire de recouvrement. Une analyse détaillée du fonctionnement de ce type d'amplificateur a été effectuée par B.M. Oliver[1].

5. MESURES DES NON-LINEARITES DE L'AMPLIFICATEUR DE PUISSANCE PAR LA METHODE DU RAPPORT K

Des mesures systématiques de détection des non-linéarités de l'amplificateur de puissance ont permis de vérifier plusieurs points. Le premier de ces points est l'effet de la contre-réaction sur la non-linéarité de l'amplificateur: on sait en effet que le taux de distorsion d'un amplificateur est, à tension de sortie donnée, divisé par le facteur de contre-réaction[1]. Nous avons porté en figure 1, les résultats des mesures sur des échelles permettant une comparaison directe ; l'accord avec la théorie est plutôt bon compte tenu de la simplicité de notre méthode de mesure. En figure 2, nous montrons l'effet de l'appariement des transistors de sortie sur la distorsion de recouvrement en boucle ouverte. On constate, pour des transistors de sortie non appariés, un net accroissement de la non-linéarité sur toute la dynamique de sortie et principalement à bas niveau. En figure 2, nous avons également comparé les résultats obtenus suivant le mode de détection utilisé , bande étroite ou bolométrie. On ne constate qu'une très légère différence entre les deux courbes K/K_o, ce qui démontre

---

(1) B.M. Oliver, H.P. Journal, February 1971.

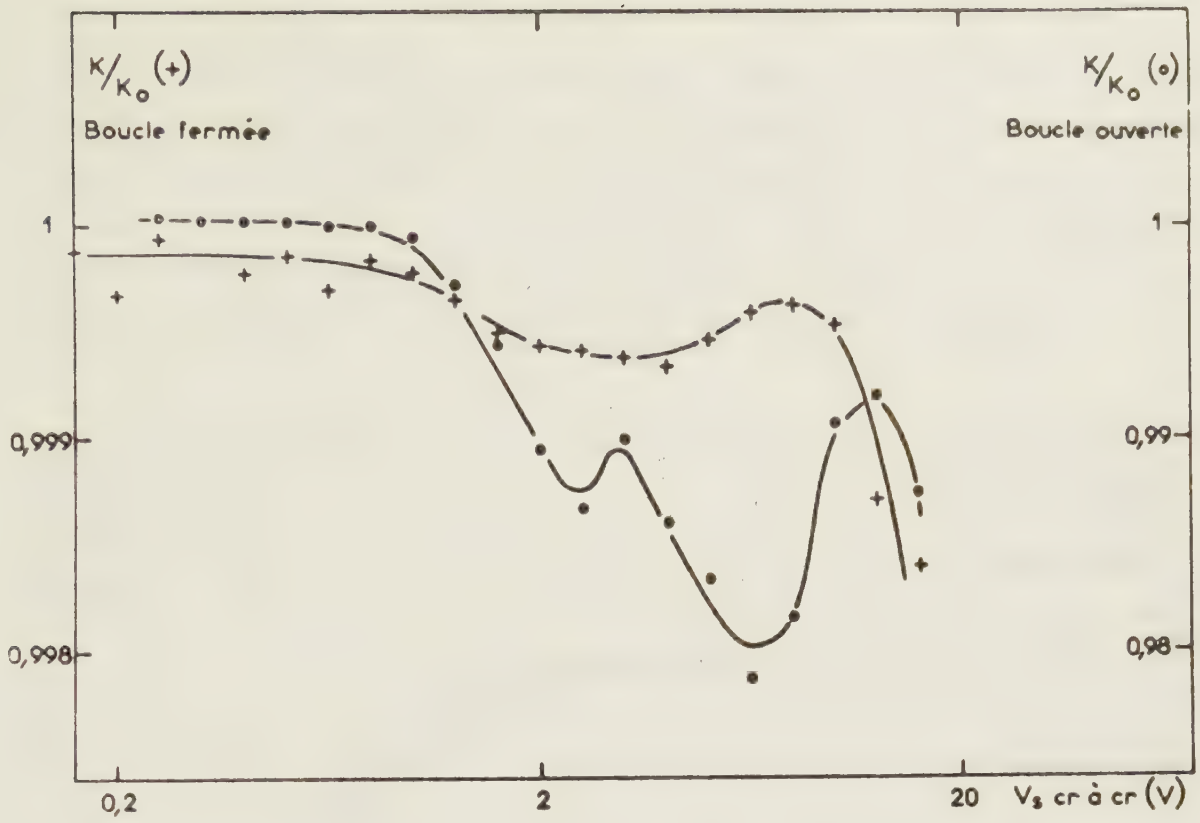

K/K₀ (+)
Boucle fermée
K/K₀ (∘)
Boucle ouverte
1
0,999
0,998
1
0,99
0,98
0,2
2
20
Vs cr à cr (V)

Fig.1

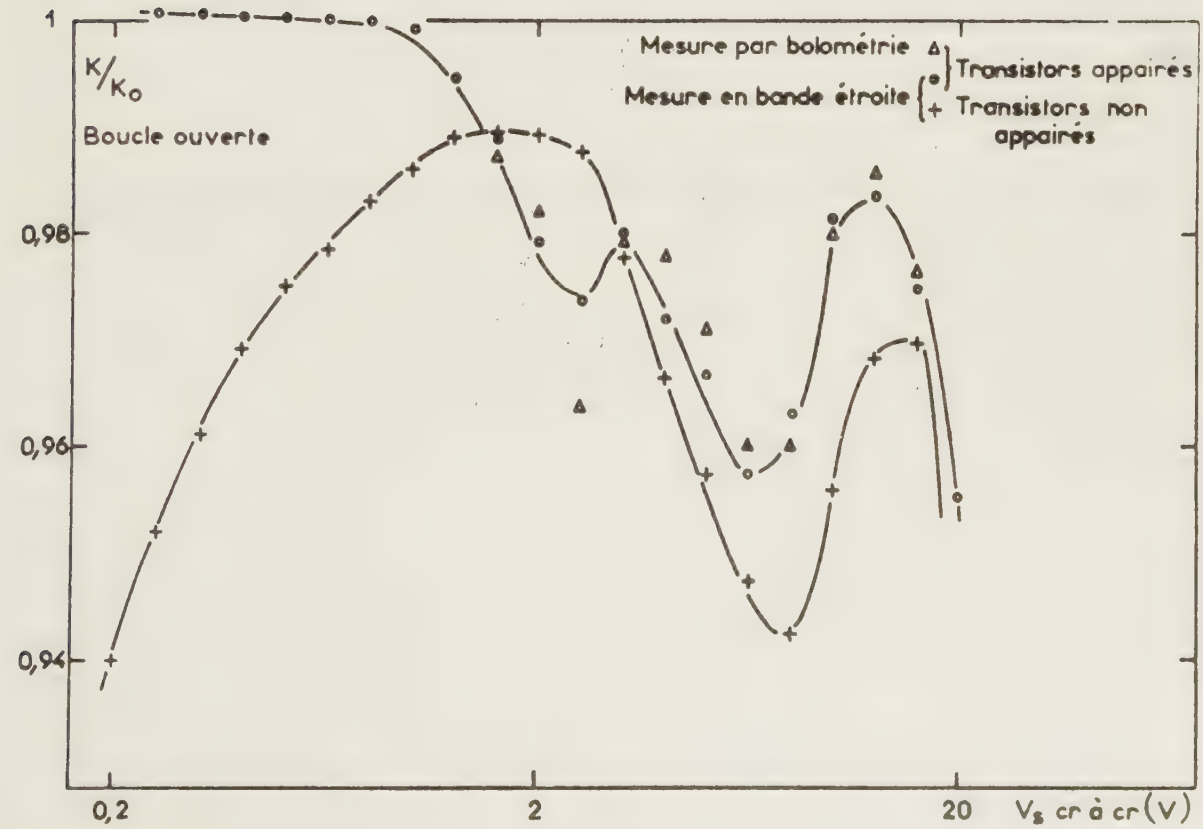

1
K/K₀
Boucle ouverte
Mesure par bolométrie △
Mesure en bande étroite ∘ +
Transistors appairés
Transistors non appairés
0,98
0,96
0,94
0,2
2
20
Vs cr à cr (V)

Fig.2

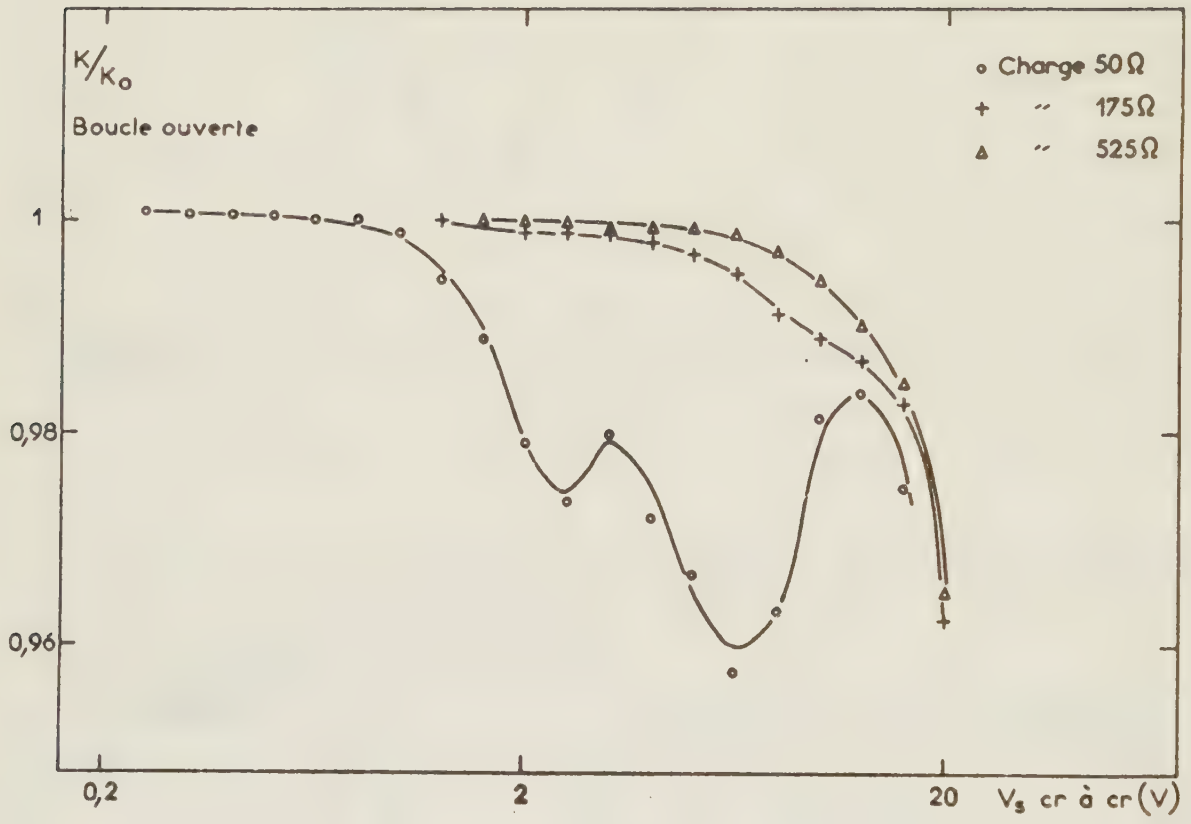

K/Ko
Boucle ouverte
o Charge 50Ω
+ " 175Ω
Δ " 525Ω
1
0,98
0,96
0,2
2
20
Vs cr à cr (V)

Fig.3

que le taux de distorsion est faible. Nous avons porté en figure 3 différentes courbes de non-linéarité en fonction de l'impédance de charge de l'amplificateur ; ceci permet de faire ressortir les effets non linéaires de courant qui deviennent prépondérants à haut niveau. Ces différentes courbes permettent donc de vérifier la gamme de validité de notre méthode de mesure et d'apporter une preuve expérimentale aux affirmations générales du paragraphe 4.

Appendice 2

REPONSE DU DETECTEUR A ECHANTILLONNAGE A CERTAINES FORMES DE SIGNAUX

Nous avons étudié, par analyse photographique du signal de précession libre, les formes de raie des métaux utilisés en thermométrie (I.9) et du cuivre dans les alliages dilués de CuMn (II.4) . Il est intéressant de contrôler ces résultats en mesurant la variation de la tension de sortie du spectromètre en fonction de la position de la porte de réception. Dans cette optique, calculons la tension de sortie du détecteur pour trois formes de signaux fréquemment rencontrées en RMN pulsée : exponentielle, gaussienne, et produit direct d'une exponentielle et d'une gaussienne. Nous considérerons également, la réponse du détecteur à une tension d'entrée constante ; situation qui se présente lors des calibrations et des séquences d'étalonnage.

La réponse du détecteur à échantillonnage n'est fonction que de la bande passante du filtre à 18 dB par octave dont le rôle est d'optimiser le rapport signal sur bruit final par adaptation de la bande de détection au spectre du signal d'entrée. Du schéma pratique illustré en figure 5 de l'appendice 3, on écrit aisément la fonction de transfert globale H(s) de ce filtre :

$$H(s) = \frac{1}{(1+\tau_1 s)(1+\tau_2 s)(1+\tau_3 s)} \qquad (1)$$

où s est la pulsation complexe de Laplace,

et $\tau_1 = 36\ \mu s$, $\tau_2 = 37{,}6\ \mu s$, $\tau_3 = 31\ \mu s$ sont les valeurs nominales des constantes de temps.

On sait que la transformée inverse de Laplace de l'expression (1) donne la réponse percussionnelle F(t) du filtre et que de façon plus générale, la réponse S(t) à une tension d'entrée E(t) quelconque est donnée par :

$$S(t) = \int_0^t F(t-\tau)\, E(\tau)\, d\tau \qquad (2)$$

avec $$E(t) = \sum_{i=1}^{3} A_i \, Exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

$$A_1 = \frac{\tau_1}{(\tau_2-\tau_1)(\tau_3-\tau_1)} \quad ; \quad A_2 = \frac{\tau_2}{(\tau_1-\tau_2)(\tau_3-\tau_2)} \quad ; \quad A_3 = \frac{\tau_3}{(\tau_1-\tau_3)(\tau_2-\tau_3)}$$

1. REPONSE A UNE TENSION D'ENTREE CONSTANTE NORMALISEE

La tension d'entrée $E_1(t)$ du filtre répond aux conditions :

$$\begin{aligned} E_1(t) &= 0 \qquad \text{si} \qquad t < t_1, \quad t > t_2 \\ E_1(t) &= 1 \qquad \text{si} \qquad t_1 \leqslant t \leqslant t_2 \end{aligned} \tag{3}$$

où t_1 et t_2 sont respectivement les instants d'ouverture et de fermeture de l'amplificateur porte permettant l'accès au détecteur proprement dit. Par application de (2) il vient pour $t \geqslant t_1$:

$$S_1(t) = \sum_{i=1}^{3} A_i \tau_i \, Exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\left[Exp\left(\frac{\alpha}{\tau_i}\right) - Exp\left(\frac{t_1}{\tau_i}\right)\right]$$

$$\begin{aligned} \text{avec} \quad \alpha &= t \quad \text{si} \quad t \leqslant t_2 \\ \alpha &= t_2 \quad \text{si} \quad t > t_2 \end{aligned} \tag{4}$$

La tension de sortie du détecteur est en réalité la valeur maximale de l'expression (4). La formulation analytique de cette valeur n'est pas simple, aussi nous avons préféré simuler cette fonction filtre sur calculateur et en déduire S_{1Max} en fonction de l'écart t_2-t_1. De la comparaison de ces résultats avec les valeurs expérimentales, nous avons déduit les valeurs réelles des constantes de temps τ_1, τ_2 et τ_3 :

$$\tau_1 = 35 \ \mu s \quad , \quad \tau_2 = 36 \ \mu s \quad , \quad \tau_3 = 29 \ \mu_s .$$

2. REPONSE A UNE TENSION D'ENTREE DE FORME EXPONENTIELLE

Nous choisissons une tension d'entrée $E_2(t)$ normée à t=0 ; l'évolution de $E_2(t)$ s'écrit donc :

$$E_2(t) = Exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \tag{5}$$

où T_2 est par exemple le temps de relaxation transverse d'une raie de RMN Lorentzienne ou le temps de décroissance d'un circuit bouchon. L'évolution de la tension de sortie $S_2(t)$ du filtre s'écrit alors pour $t \geqslant t_1$:

$$S_2(t) = \sum_{i=1}^{3} \tau_i' A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\left[\exp\frac{\alpha}{\tau_i'} - \exp\frac{t_1}{\tau_i'}\right] \qquad (6)$$

avec $$\frac{1}{\tau_i'} = \frac{1}{\tau_i} - \frac{1}{T_2}$$

ce qui s'écrit aussi :

$$S_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) S_1(t, \tau_i')$$

où α a la même définition qu'en (4).

3. REPONSE A UNE TENSION D'ENTREE DE FORME GAUSSIENNE

Ce cas est très important car il correspond aux formes des signaux de précession libre du cuivre et de l'aluminium. Nous considérons ici un signal $E_3(t)$ gaussien normé à t=0

$$E_3(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^2\right] \qquad (7)$$

Un calcul simple donne pour $S_3(t)$ $(t \geqslant t_1)$:

$$S_3(t) = \frac{\theta\sqrt{\pi}}{2} \sum_{i=1}^{3} A_i \exp\left[\frac{\theta^2}{4\tau_i^2} - \frac{t}{\tau_i}\right]\left\{\operatorname{Erf}\left(\frac{\alpha}{\theta} - \frac{\theta}{2\tau_i}\right) - \operatorname{Erf}\left(\frac{t_1}{\theta} - \frac{\theta}{2\tau_i}\right)\right\} \qquad (8)$$

où α a la même définition que plus haut et :

$$\operatorname{Erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \exp\left(-x^2\right) dx$$

4. REPONSE A UNE TENSION D'ENTREE PRODUIT D'UNE EXPONENTIELLE ET D'UNE GAUSSIENNE

L'équation du signal d'entrée $E_4(t)$ exprimée en (9) correspond à la forme de précession libre du cuivre dans CuMn. De plus, cette expression est la plus générale car elle permet, en passant aux limites, de retrouver les expressions (4), (6) et (8).

$$E_4(t) = \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right] \exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^2\right] \qquad (9)$$

On en déduit immédiatement à partir de (8) $(t \gg t_1)$:

$$S_4(t) = \sum_{i=1}^{3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \theta A_i \, Exp\left[\frac{\theta^2}{4\tau_i'^2} - \frac{t}{\tau_i}\right] \left\{ Erf\left(\frac{\alpha}{\theta} - \frac{\theta}{2\tau_i'}\right) - Erf\left(\frac{t_1}{\theta} - \frac{\theta}{2\tau_i'}\right) \right\} \qquad (10)$$

avec $$\frac{1}{\tau_i'} = \frac{1}{\tau_i} - \frac{1}{T_2}$$

d'où l'on tire finalement :

$$S_4(t) = Exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) S_3(t, \tau_i')$$

Reprinted from:

THE REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS VOLUME 44, NUMBER 4 APRIL 1973

Appendice 3

A Sampling Linear Detector for Accurate rf Pulse Amplitude Measurement

D. Bloyet, P. Piejus, and E. Varoquaux

Institut d'Electronique Fondamentale, Université Paris XI 91405 Orsay*

O. Avenel

Centre d'Etudes Nucléaires, 91190 Saclay, France

(Received 5 July 1972; and in final form, 26 October 1972)

A sampling linear detector is described which has been developed for measuring one-shot free precession amplitudes at 1.5 MHz in a pulsed NMR experiment. A 10^{-3} accuracy is achieved over a 30 dB dynamic range with a 60 μsec gate aperture time. The rectifying circuit is made up of two low threshold hot carrier diodes placed in the feedback loop of a fast operational amplifier. A bias voltage technique is employed for further linearization. Commercial integrated circuits and operational amplifiers are used throughout and make layout and wiring noncritical. Checking and calibration prodedures, as well as circuit operation, are carefully analyzed.

I. INTRODUCTION

In the course of the development of a precise nuclear magnetic resonance thermometer for the measurement of very low temperatures,[1] accurate determination of the amplitude of the transient rf response to a strong tone-burst excitation of the metallic sample nuclei was needed. In our particular setup, rf signals have a carrier frequency of 1.5 MHz and a time constant decay of about 50 μsec. They immediately follow the intense excitation rf pulse which tilts the nuclei off alignment with the main dc field.

Signal-to-noise ratios are large and emphasis is placed on accuracy in single-shot measurements and on long term stability. The electronic apparatus which has been built for this purpose has three basic functions:

(1) to sample useful portions of the signal using a gate whose aperture time is typically 100 periods;

(2) to demodulate the pulse envelope using a detector; and

(3) to store the detected and filtered pulse long enough to be read by a digital voltmeter, requiring a hold circuit.

Conventional NMR apparatus[2,3] makes use of phase sensitive demodulation techniques. Such techniques are to be discarded when accuracies in the 10^{-3} range are desired because over all phase stability requirements become too stringent. A linear detection scheme with no phase reference has long been needed in precise pulsed NMR work. The goal of this paper is twofold; first to provide a full description of the actual circuitry which we have built and operated, second, to explain design principles and testing methods in a sufficiently detailed manner to allow extrapolation to other experimental situations.

II. DESCRIPTION OF OPERATION

The NMR experiment produces a rf signal at the resonant frequency of the sample nuclei, which is set at 1.5 MHz. The quantity of interest is the amplitude of the signal; the shape is not directly observed. This signal, which comes immediately after a very intense excitation tone burst at the same frequency, decays roughly exponentially with a time constant of 50 to 60 μsec.

An rf linear gate has to be put in front of the detector, as shown on the block diagram of Fig. 1, in order to avoid saturation by the strong excitation pulse. This gate is switched open—i.e., conducts—only after the amplifiers and tank circuits have fully recovered from blank off, which takes roughly 30 μsec. It is closed after a time governed by the signal-to-noise ratio. The strobe signal is given by a main TTL logic circuit driven by a master clock at 1.5 MHz which defines all the time sequences of the experiment. The accuracy of the entire apparatus depends in part on the performances of this input stage which must have fast switching times, small "glitches," an extremely linear amplitude response function, and as wide a dynamic range as possible. All these requirements are met using the circuitry described in Sec. III.

After the gate comes the linear detector. Its function is to restore the rf pulse envelope to better than one part in 1000. This is achieved by the use of low threshold diodes placed in the feedback loop of a fast operational amplifier. Further linearization is obtained by compensating the diode residual offset. Let us emphasize that phase sensitive demodulation is not used so that true amplitudes are yielded by the detector even if the signal drifts off phase. The detected output is smoothed by three rc low-pass filters before being sent to the hold circuit. The detector circuitry is analyzed in Sec. IV.

The hold function is provided by a peak detector together with a buffer amplifier and a zero reset circuit as described in Sec. V. A fairly long hold time enables any commercial digital voltmeter to be used as the readout unit.

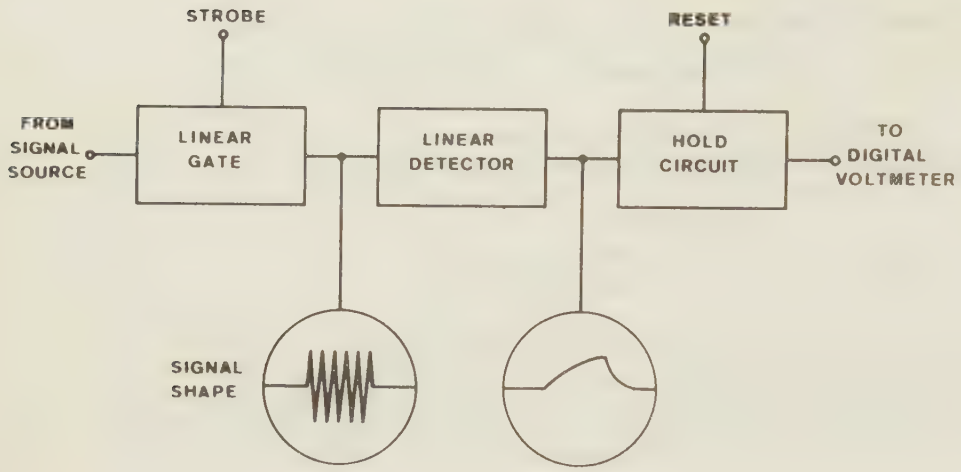


FIG. 1. Block diagram of the sampling linear detector.

Performance of the complete apparatus, as well as methods of measurement, is described in Sec. VI.

III. THE LINEAR rf GATE

The diagram of the linear rf gate is shown in Fig. 2. It is made up of a balanced differential pair followed by a differential amplifier. These two main constituents are commercial components, an integrated circuit Motorola MC 1545 and an operational amplifier Analog Devices 45 J.

The monolithic gated video amplifier MC 1545[4] can be used as a fast linear gate, as has been done by Karlsson.[5] It is equivalent to the simplified diagram of Fig. 3, on which is also shown the output amplifier AD 45 J providing an additional open loop gain A_0 at the operating frequency. The gate is open—i.e., conducts—when a current I_0 is fed by a current source into the balanced differential pair and it is closed when no current flows. The analysis of such a circuit, without emitter resistances R_e, has already been carried out by Frater.[6] Taking this emitter degeneracy into account, we find that the output voltage, σ_0, is given in terms of the base voltage, σ_B, by the following relation

$$\sigma_0 = A_0 \frac{R_c I_0 q\alpha}{4kT} \frac{\sigma_B}{1+R_E I_0 q\alpha/2kT} \times \left\{1-\frac{1}{12}\left(\frac{1}{1+R_E I_0 q\alpha/2kT}\right)^3\left(\frac{q\sigma_B}{kT}\right)^2\right\}. \quad (1)$$

As usual, $kT/q=26$ mV, and the pair of transistors is assumed to be perfectly matched as is the case with monolithic integrated circuits. The transistor collector current gain, α, will be taken to be one. The over-all open loop gain, A (for $R_E=0$) depends on the current I_0 flowing

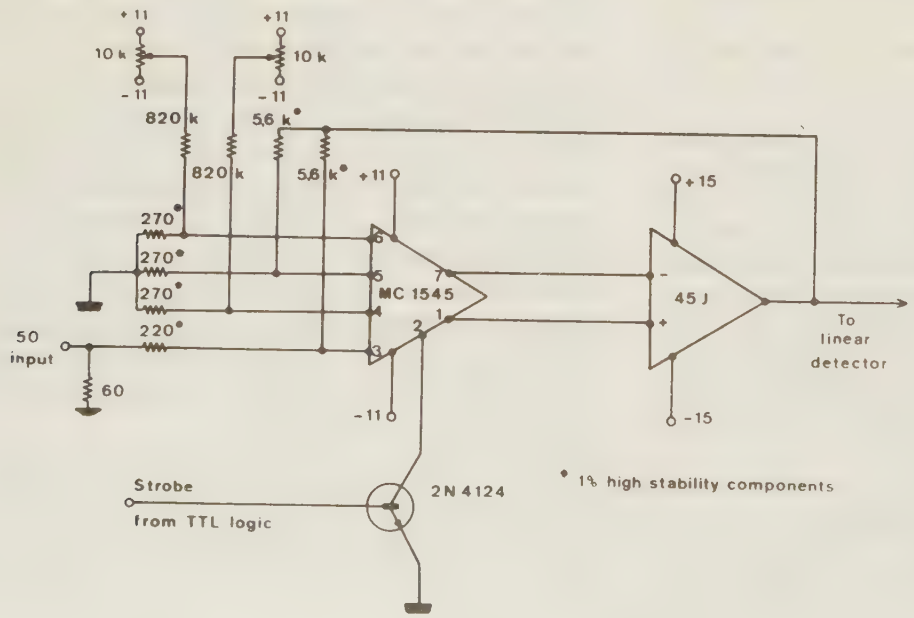


FIG. 2. Linear rf gate.

in the differential pair and on the collector resistance R_c,

$$A = A_0 R_c I_0 q/4kT. \tag{2}$$

As anticipated, it goes to zero when $I_0 = 0$; the gate is then closed.

The nonlinear term in Eq. (1) is a serious shortcoming for precise amplitude measurements. In order to minimize its influence the following steps have to be taken (1) use of emitter degeneracy, (2) choice of a high value of I_0, and (3) use of over-all feedback.

The first two steps depend largely on the internal design of the integrated circuit. The last step, the use of over-all feedback, is a well-known device. Indeed, if an amplifier has a nonlinear amplitude response function of the form

$$\sigma_0 = A\sigma_i(1+\lambda\sigma_i^2+\cdots), \tag{3}$$

A being the open-loop gain, σ_i and σ_0 the input and output voltages, and λ the parameter describing the nonlinearities, assumed to be small so that no higher order terms are of importance, then a linear feedback loop reducing the gain to G changes the amplitude response function [Eq. (3)] into

$$\sigma_0 = G\sigma_i[1+\lambda\sigma_i^2 G^2(G-1)/A^2(A-1)]. \tag{4}$$

For a given output voltage σ_0, the nonlinear term is reduced by a factor $(A-1)/(G-1)$.

Let us now see how formal considerations summarized by Eqs. (1), (2), and (4) apply to the practical case of Fig. 2.

The nominal value of the emitter degeneracy resistance R_e built in the MC 1545 is 20 Ω, to which must be added the emitter resistance (about 3 Ω) and the effect of internal (2 Ω) and external (about 1 Ω) resistance; the effective degeneracy resistance is of the order of 26 Ω. A high value of the current I_0 in the differential pair (measured to be 6 mA) is obtained by using supply voltages of ±11 V, close to the absolute maximum values of ±12 V. The observed over-all open loop gain at 1.5 MHz is 230; the closed loop gain is reduced to 25.

Using these numerical values and Eqs. (1), (2), and (4), we can now compute the peak input voltage for which the departure from linearity at the output exceeds one part in 1000. The outcome for the input and output voltages is

$$\begin{aligned} \sigma_i &= 600 \text{ mV peak}, \\ \sigma_0 &= 15 \text{ V peak}. \end{aligned} \tag{5}$$

The gate can be operated with the required accuracy in its full dynamic range, limited at the low end by the noise of the input stage, and at the upper end by the power response of the booster amplifier. The full power response is down by 3 dB at 2 MHz. The feedthrough at 1.5 MHz referred to the input is less than 1 mV peak for an input voltage of 0.3 V_{rms}. For signals large enough to drive the gate to saturation, the feedthrough is always found to be less than the threshold of the detector so that immunity

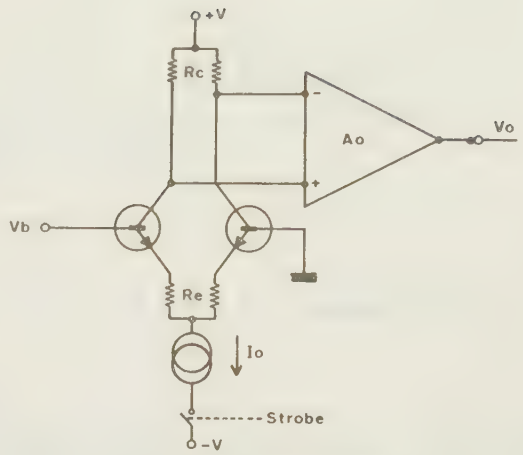


FIG. 3. Gated video amplifier.

from saturation of the following stages is absolute. (Maximum peak values at the MC 1545 inputs are ±5 V.) The noise observed at the output on a detected signal due to the MC 1545 is 90 dB below the full scale output in a bandwidth defined by the gate aperture time (~60 μsec).

IV. THE LINEAR DETECTOR

The detection of an rf signal is basically a nonlinear process. We shall speak of a linear detector as a device which delivers at its output a signal V proportional to the amplitude a of the input signal. Such a detector is made of two parts, a set of matching and filtering circuits which have an essentially linear amplitude response function and a nonlinear element, usually a diode.

As is well known, the current i flowing in a semiconductor diode is given in terms of the voltage drop σ across the junction by the equation

$$i = i_S(\exp q\sigma/kT - 1); \tag{6}$$

i_S, the saturation current, is of the order of 10^{-9} A for hot carrier diodes.[7] Departure from Eq. (6) due to nonideal characteristics and stray impedances will not be taken into account. Although the basic rectifying action which arises from the negative v part of the characteristic curve [Eq. (6)] has to be retained as such, the nonlinearity arising for positive v can be straightened by putting the diode in the feedback loop of a fast operational amplifier (op amp).

The circuit shown on Fig. 4 employs two diodes which act as a symmetrical gate driven by the fast op amp as the input signal crosses zero. It is, for large signals, a self-actuated lock-in detector. Let us analyze in greater detail the operation of such a circuit. We shall assume (although this assumption is only approximately true in practice) that the amplifier has infinite input impedance so that the current i flowing from the signal source is equal to that flowing through the feedback path. Then, the static

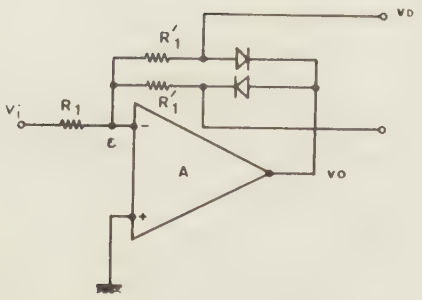


FIG. 4. Principle of detector operation.

resistance R_S of the diode, the input voltage σ_i, and the detected voltage σ_D are given in terms of, i, of the amplifier gain, A, and the circuit component values, R_1 and R_1', by the following relations

$$R_S=(kT/qi)\ln(1+i/i_S), \tag{7}$$

$$\sigma_i=i[(1+A)R_1+R_1'+R_S]/(1+A), \tag{8}$$

$$\sigma_D=-i[R_1'-(R_1'+R_S)/(1+A)]. \tag{9}$$

By eliminating R_S and i between these three equations, we find an implicit relation between σ_D and σ_i,

$$\sigma_D=-\frac{AR_1'}{R_1+R_1'+AR_1}\sigma_i+\left(\frac{R_1+R_1'}{R_1+R_1'+AR_1}\right)\left(\frac{kT}{q}\right)\times\ln\left[1-\frac{\sigma_D-\sigma_i}{i_S(R_1+R_1')}\right]. \tag{10}$$

For large gain A and large positive input voltage σ_i, the nonlinear term of the right-hand side of Eq. (10) is small, so that the relationship between σ_D and σ_i simplifies into the following form (in which R_1 and R_1' are also taken to be equal)

$$\sigma_D\simeq-\sigma_i+(2kT/Aq)\ln(1+|\sigma_i|/i_SR_1)+R_1i_S. \tag{11}$$

For negative σ_i, and taking into account the two feedback diodes we obtain

$$\sigma_D\simeq\frac{\sigma_i}{(1+A)}+\left(\frac{kT}{q(1+A)}\right)\ln\left(1+\frac{|\sigma_i|}{i_SR_1}\right)-R_1i_S. \tag{12}$$

The detected output is given by the time average over one period of Eqs. (11) and (12). For a sinusoidal input, these averages involve transcendental (Clausen's) functions and for simplicity we shall consider a square wave input with amplitude a. The saturation current term is small and will be neglected. In this simplified case, the detector output is the sum of a linear term $(A+2)a/(A+1)\sim a$, and a nonlinear term $-(kT/Aq)\ln(1+a/i_SR_1)$. The relative departure from linearity is then

$$\Delta\sigma_D/\sigma_D=-[kT/Aqa]\ln(1+a/i_SR_1). \tag{13}$$

As expected, the error due to diode nonlinearities is reduced by the voltage gain of the operational amplifier, which is of the order of 60 at 1.5 MHz for an Analog Devices 120 A. It has been implicity assumed that the op amp is not driven to saturation and that linear response characteristics come solely into play. The error also depends on circuit parameters through the value of R_1, which, in view of Eq. (13), should be as large as possible. The practical limit in this direction is set by the input capacitance of the AD 120 A op amp ($\sim$13 pF). The value 2.2 kΩ has been selected as a suitable compromise in the practical circuit which is shown on Fig. 5. Two 10 pF capacitors in the feedback loop provide the necessary frequency compensation.

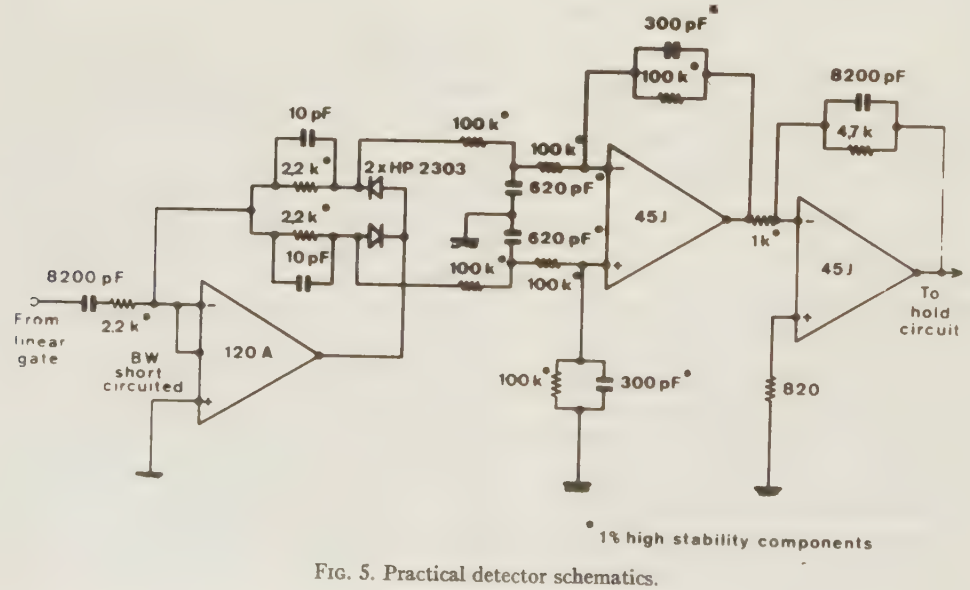


FIG. 5. Practical detector schematics.

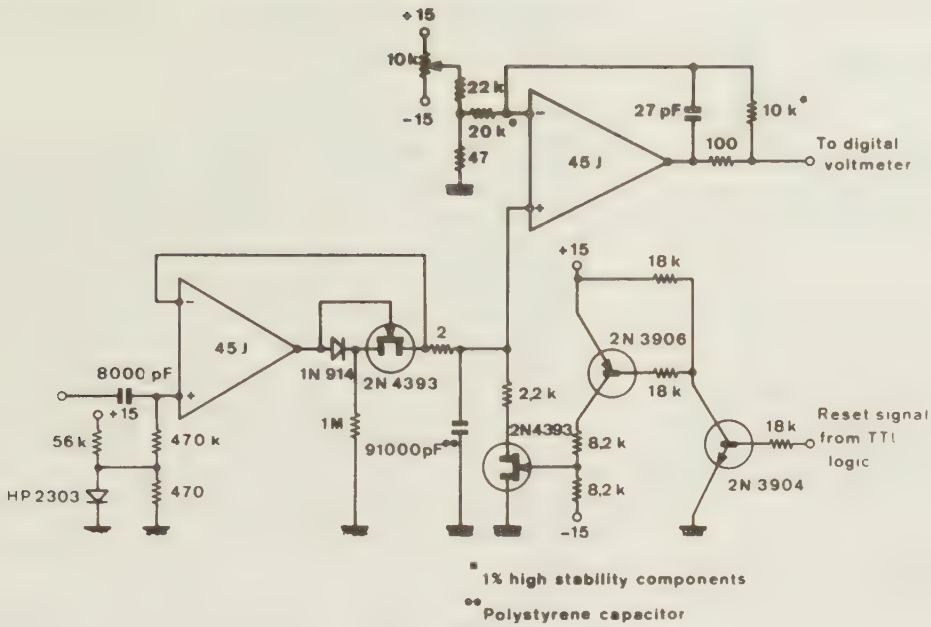


FIG. 6. Hold circuit diagram.

As such, the detector is linear to the required accuracy of one part in 1000 only above 6 V, as can be computed from Eq. (13). Since the maximum available output lies around 10 V it is of some value to try to increase the dynamic range by canceling part of the nonlinear term. This can be done expediently by an adequate bias voltage σ_b at the output. Let us define the quantity b by

$$\sigma_b = (kT/Aq)\ln(1+b/i_S R_1). \tag{14}$$

With a biased output, Eq. (13) becomes

$$\frac{\Delta(\sigma_D+\sigma_b)}{a} = -\frac{kT}{Aqa}\ln\frac{1+a/i_S R_1}{1+b/i_S R_1} \simeq -\frac{kT}{Aqa}\ln\frac{a}{b}, \tag{15}$$

the last approximate equality being valid when b is not too small.

By this technique, the nonlinearities can be made very small for input amplitudes a of the order of b, i.e.,

$$a \sim i_S R_1[\exp(Aq\sigma_b/kT)-1]. \tag{16}$$

The exact value for σ_b depends upon the criterion chosen to measure the departure from linearity of the system. A usual choice is the mean square deviation averaged over the useful working range of the apparatus. We have preferred to minimize the relative error given by Eq. (15): It is an easy matter to check that a bias voltage of 4.8 mV, referred to the diodes, yields inaccuracies smaller than $\pm 10^{-3}$ over the entire working range, i.e., from 100 mV to 10 V. The maximum absolute error is smaller than 1.8 mV at 10 V.

The linear detector is ac coupled to the hold circuit to buck any dc drifts from the filter stage; the actual bias voltage is therefore fed into the hold circuit and must be increased by the gain of the filters. This gain is determined as follows.

The filters have two stages, with an over-all frequency rolloff of 18 dB/octave. The first stage, shown schematically on Fig. 8 is differential with gain A_1, and with a two pole transfer function

$$F_1(s) = \frac{R''}{(R+R')(1+R''C''s)[1+R'RCs/(R'+R)]}. \tag{17}$$

The two poles are made identical under the following condition:

$$R''C'' = R'RC/(R'+R) = \tau_1. \tag{18}$$

The second stage is a usual low-pass filter with time constant τ_2 and gain A_2, so that the full transfer function is

$$F(s) = A_1A_2/(1+\tau_1 s)^2(1+\tau_2 s). \tag{19}$$

The Laplace transform of $F(s)$ yields the impulse response in real time $F(t)$ so that the output of the filter, which corresponds to the detected voltage $\sigma_D(t)+\sigma_b$ is given by

$$\sigma_{out}(t) = \int_0^t [\sigma_D(t-\tau)+\sigma_b]F(\tau)d\tau. \tag{20}$$

The voltage $\sigma_{b\,out}$ at the filter output which is equivalent to the bias voltage referred to the diode is given by

$$\sigma_{b\,out} = \sigma_b \int_0^T F(\tau)d\tau. \tag{21}$$

It depends on the characteristics of the filter, on the aperture time T of the gate, on the frequency of operation,

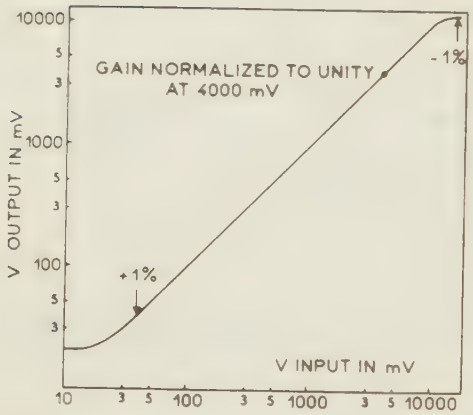


FIG. 7. Amplitude response curve of the sampling linear detector—V_{output} in terms of V_{input} in arbitrary units defined by choosing a gain equal to 1 for $V_{output} = 4000$ mV.

and on the value of the low-pass frequency cutoff. The actual dependence on these parameters is expressed by the following formula

$$\sigma_{b\,out} = A_1 A_2 \left\{ \frac{\tau_2^2[1-\exp(-T/\tau_2)]}{(\tau_1-\tau_2)^2} + \left(1 - \frac{\tau_2^2}{(\tau_1-\tau_2)^2}\right) \times \left[1-\exp\left(\frac{-T}{\tau_1}\right)\right] - \frac{T\exp(-T/\tau_1)}{\tau_1-\tau_2} \right\} \sigma_b. \quad (22)$$

The actual value of $\sigma_{b\,out}$ for the circuit parameters of Fig. 5 is 22 mV.

V. THE HOLD CIRCUIT

A peak detector is used in place of a sample and hold circuit to store the filtered output and let a digital voltmeter read it. The peak detector has three modes of operation (1) to track increasing signal, (2) to hold maximum value, and (3) to reset to zero.

Its design, shown in Fig. 6, is fairly conventional. The hold capacitor is the 91 000 pF polystyrene capacitor. It is charged by the first op amp through a one-way device; negative feedback is used to reduce settling errors. The stored voltage is read by a second op amp acting as buffer amplifier. Some details of operation are worth mentioning.

A. Settling Effects

The 2 Ω resistance in series with the hold capacitor introduces a charging time constant of the same order of magnitude as the internal settling time of the op amp. This time constant prevents the peak detector from seeing amplifier overshoot, at the expense of a velocity lag of the response. The slew rate close to the signal peak value is likely to be very much less than 0.1 V/μsec so that the absolute error on the peak value will be very much smaller than 20 mV. Besides, there is no error in relative amplitude measurements if the amplifier is not driven close to saturation.

B. Holding Time

Most commercial digital voltmeters exhibit measuring times of the order of tens or hundreds of milliseconds; the hold time of the peak detector must be adequately long. For this reason it has been necessary to back the detector diode with a field effect transistor. The gate of this field effect transistor is driven below and above pinchoff by the voltage drop across the diode. The diode provides both a fast acting hold action and the driving signal for a very high impedance path towards the storage capacitor. Hold time is governed by various leakage currents through the hold and reset FET's and the amplifier inputs. The measured decays in 30 sec at 21°C for outputs of 100 mV, 1 and 10 V are, respectively, +1 mV, 0 (i.e., nonmeasurable), and −10 mV.

The choice of *n*-channel FET fixes the polarity at the output, which is positive. As the common mode rejection ratio of 45 J amplifiers, nominally 5000 for ±5 V inputs, deteriorates somewhat above +5 V, the noninverting output amplifier must be given a gain of 2 to increase the full scale output voltage up to 10 V with no loss of accuracy.

C. Hysteresis

The reset field effect transistor is turned on and off by an external TTL logic signal. To avoid hysteresis or memory effects, the storage capacitor must be a high quality component and the reset time lag must be larger than 100 msec to allow for complete depolarization of the dielectric.

D. Detector Bias

The bias voltage $\sigma_{b\,out}$ is fed into the last stage. A temperature compensation for both this bias voltage and the amplifier offset drifts is put on the peak detector input; it is adjusted by trial and error.

As noted before, the filter output is ac coupled to the peak detector to back dc drifts. The coupling time constant is 4 msec and limits the repetition rate to a maximum of 25 shots per second to let accumulated electric charges die away. This requirement on the sampling rate is less stringent than the one fixed by voltmeter reading time plus reset time lag, and can be disregarded.

VI. NONLINEARITY MEASUREMENT

From the above analysis of circuit operation, it is expected that the amplitude response function of the sampling linear detector will depart strongly from linearity only for low and high values of the incoming rf pulse amplitude. A coarse check of the amplitude response can be made readily to a 1% accuracy with a Hewlett-Packard

3400 A rms voltmeter. The resulting curve is shown on Fig. 7 and departs from a straight line by more than 1% only above 10 800 mV and below 45 mV.

More precise measurements of nonlinearities require some care. These measurements are of two kinds: comparison with calibrated detectors, or comparison against itself by means of attenuators.

In the first method, the readings of a continuous sine wave given by the sampling linear detector are compared with those of a bolometer and a peak value detector. These instruments are taken as standards in the sense that they weight the ac signal against a precisely known dc voltage. Our laboratory-made bolometer is believed to be accurate to better than 2×10^{-4} in a dynamic range of 2.5. The peak voltmeter which we have developed can be demonstrated to be accurate to better than 10^{-3} between 0.2 and 2 V at 1.5 MHz. With the help of these reference voltmeters and of stable and reproducible attenuators, the full dynamic range of the sampling linear voltmeter can be explored.

However, recourse to attenuators makes possible an independent check of the smoothness of the amplitude response curve over an extended range. This second method goes as follows: The response function giving the output V in terms of the input amplitude a is assumed to be written as

$$V(a)=a[1+\varphi(a/a_0)]. \tag{23}$$

The over-all gain is taken equal to one for the operating input amplitude a_0 so that the function $\varphi(x)$ which describes the (small) nonlinearities is zero for $x=1$.

Suppose now that, using the setup of Fig. 8, the input is changed by a constant factor K. It should be noted that this input ratio K is not known to much better than 1%, unless an accurate voltmeter is available as standard; the method relies on the fact that K remains constant for various input levels a. The output ratio $V(Ka)/V(a)$ can be measured accurately over the entire dynamic range, normalized the operating point ratio $V(Ka_0)/V(a_0)$, and plotted as a function ϵ of the input ratio K and the normalized input amplitude a/a_0 (both quantities being known

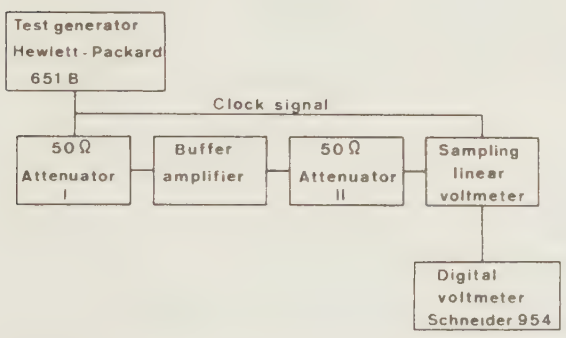


FIG. 8. Experimental setup for precise determination of the amplitude response curve smoothness.

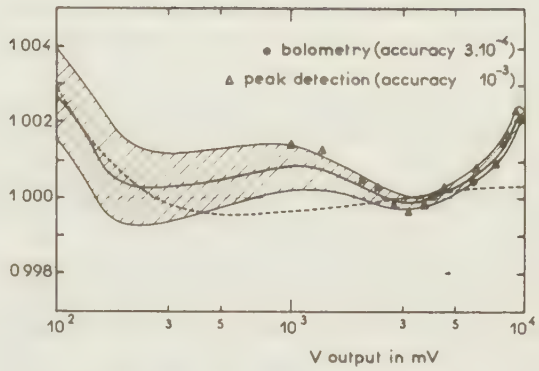


FIG. 9. Departure from linearity of the sampling linear detector response curve. Measurements are performed between 1 and 10 V by comparison with standard voltmeters and extended over a wider range with the help of the setup of Fig. 8 (with some loss of accuracy as indicated by the shaded area).

to only 1%)

$$\frac{V(Ka)V(a_0)}{V(a)V(Ka_0)}=\frac{1+\varphi(Ka/a_0)}{[1+\varphi(a/a_0)][1+\varphi(K)]}$$
$$=1+\epsilon(K,a/a_0). \tag{24}$$

The last equality is a functional equation in which φ is the unknown function. If φ is small (and slowly varying), Eq. (24) can be rewritten as

$$\varphi\left(\frac{Ka}{a_0}\right)-\varphi(K)-\varphi\left(\frac{a}{a_0}\right)=\epsilon\left(K,\frac{a}{a_0}\right). \tag{25}$$

A logarithmic change of variables can be carried out which reduces Eq. (25) to a finite difference equation. Then a finite summation yields the function φ to an arbitrary and insignificant periodic function of period $\log K$. More troublesome is the fact that the lack of precise knowledge of K puts an indeterminacy on the logarithmic scale. Thus φ is determined only to an arbitrary function $\alpha\ln(a/a_0)$. The fact that φ is smaller than 1% between 45 mV and 10 V entails that the absolute value of α is smaller than 1.3×10^{-3}. The attenuator method provides a way of checking linearities on a log–log scale; it cannot yield more than the departure from an unknown $y=x^{\alpha}$ law. It is, however, extremely valuable (1) to check response curve smoothness, (2) to select the best offset voltage, and (3) to extend, with a reduced accuracy, the nonlinearity measurements made about the operating point with the help of the bolometer and the peak detector.

The measured nonlinearities of the sampling linear voltmeter in terms of the output voltage are shown on Fig. 9. The value of the nonlinear law exponent $\alpha-1$ is found by bolometry to be less than 3×10^{-4}. This, as well as noise and small irreproducibilities in measurements, increases the error margin below 1 V. The dotted curve is the response curve as computed from Eqs. (1), (4), and (15).

The origin of the bump in the curve around 10 V is not known and no effort has been made to erase it. The choice of 4 V as operating point is purely arbitrary. It turns out to correspond to a near minimum in the response curve which varies by less than three parts in 1000 between 150 mV and 10 V. A 10^{-3} accuracy is achieved in a dynamic range over 30 dB. With the offset temperature compensation, temperature shifts are negligible between 20 and 30°C.

Gain drifts upon warm-up are of the order of 3 to 4×10^{-3}. Long term gain instabilities are smaller than 10^{-3}, short term reproducibility better than 2×10^{-4}. It has been found that in some cases, attenuators were, when actuated, somewhat less reproducible than the last quoted figure.

Wiring and layout follow the usual prescriptions of fast response circuits and are otherwise noncritical. The various experimental setups for nonlinearity measurements require some care in tracking noise, distortion, and interferences; in this respect, the use of well matched precision attenuators with a high reproducibility is recommended.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to express our thankful appreciations to P. Roubeau for the long term loan of a Schneider VN 954 digital voltmeter and to Dr. Cox for reading the manuscript.

*Laboratoire associé au C.N.R.S.
[1]O. Avenel, P. Piéjus, E. J. A. Varoquaux, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **19**, 408 (1970).
[2]W. G. Clarke, Rev. Sci. Instrum. **35**, 316 (1964).
[3]M. I. Aalto, P. M. Berglund, H. K. Collan, G. J. Ehnholm, R. G. Gylling, M. Krusius, and G. R. Pickett, Cryogenics **12**, 184 (1972).
[4]Motorola application note AN-475 and AN-491.
[5]L. Karlsson, Nucl. Instrum. Methods **94**, 525 (1971).
[6]R. H. Frater, Rev. Sci. Instrum. **35**, 810 (1964).
[7]Hewlett–Packard Application Note 923.

LISTE DES FIGURES

(Chapitre I)

Figure 1 : Ecart entre le fit polynomial et la formule de Clément Quinnel.

" 2 : Variation de la tension de sortie du spectromètre en fonction du champ principal pour le cuivre.

" 3 : Variation de la tension de sortie du spectromètre en fonction de la largeur de l'impulsion d'émission θ_1.

" 4 : Effet de peau dans l'échantillon Cu_{II}.

" 5 : Influence de l'amplitude du champ radiofréquence.

" 6 : Variation de TS/E entre 1,2 et 2 K.

" 7 : Courbe $T_B = f(T_c)$ de la jauge de pression osmotique.

" 8 :
" 9 : Ecart δ par rapport à la courbe d'étalonnage de la jauge de pression osmotique.
" 10 :

" 11 : Variation en température de TS/E pour le platine.

" 12 : Comparaison des températures déduites des échantillons de cuivre et d'aluminium.

" 13 : Variation en température du temps de relaxation spin-spin de l'aluminium.

" 14 : Effet du chauffage sur la recroissance de l'aimantation nucléaire en fonction de la température pour l'échantillon de platine.

" 15 : Effet du chauffage sur la recroissance de l'aimantation nucléaire en fonction de la température pour l'échantillon d'aluminium.

" 16 : Influence du chauffage en fonction du rapport τ/T_1 des constantes de temps thermique et nucléaire.

" 17 : Variation en température de S/ET_1 du platine.

LISTE DES FIGURES

(Chapitre II)

Figure 1 : Variation de $\frac{1}{T^*_{2\ imp}{}^c}$ avec la température.

" 2 : Aimantation de nos échantillons en fonction de la température, suivant les mesures de Manhès.

" 3 } : Comparaison des variations de $\frac{1}{T^*_{2\ imp}{}^c}$ et de $\frac{M}{c}$ pour $c \begin{cases} 12 \text{ ppm} \\ 20 \text{ ppm} \end{cases}$

" 4 }

" 5 : Variation en température de la contribution des impuretés à la relaxation spin-réseau dans le régime de spins libres.

" 6 : Dépendance en temps de la recroissance de l'aimantation du cuivre aux basses températures.

" 7 : Dépendance en temps de la recroissance de l'aimantation du cuivre aux températures intermédiaires.

" 8 : Variation de $\frac{1}{T_{1\ imp}{}^c}$ sur toute la gamme de température.

" 9 : Variation en température du coefficient de mélange A.

" 10 : Evolution en température du paramètre $n_o c$ déduit du lissage numérique.

" 11 : Evolution en température du temps τ de recroissance de l'aimantation en régime de diffusion bloquée.

" 12 : Distributions des temps de relaxation correspondant aux courbes de recroissance d'aimantation portées en figure 6.

" 13 : Ecart entre la relaxation observée à basse température et de la relaxation déduite du calcul de $P(T_1)$.

" 14 : Allure de la relaxation pour une distribution des temps de relaxation de la forme $P_1(T_1) \propto Exp\left[-\frac{a^2\tau}{T_1} - \frac{T_1}{4\tau}\right]$

" 15 : Allure de la relaxation pour une distribution des temps de relaxation de la forme $P_2(T_1) \propto \frac{1}{T_1} Exp\left[-\frac{a^2\tau}{T_1} - \frac{T_1}{4\tau}\right]$

" 16 : Evolution du spectre Mossbauer de AuFe au voisinage de T_G.

" 17 : Evolution de la largeur de la distribution des champs locaux vus par les muons au voisinage de T_G (CuMn, AuFe).

LISTE DES FIGURES

(Chapitre III)

Figure 1 : Schéma par blocs du spectromètre.

" 2 : Diagramme des temps d'une séquence de mesure.

" 3 : Schéma par blocs du générateur pilote.

" 4 : Oscillateur du générateur pilote.

" 5 : Amplificateur à contrôle automatique de gain du générateur pilote.

" 6 : Amplificateur de puissance du générateur pilote.

" 7 : Référence, comparaison, et détection du générateur pilote.

" 8 : Stabilité à long terme de la tension de sortie du générateur pilote.

" 9 : Calibration de l'atténuateur de sortie (Texscan) du générateur pilote.

" 10 : Schéma de la cellule de connexion du spectromètre.

" 11 : Etage d'entrée du préamplificateur.

" 12 : Impédance vue à l'entrée du préamplificateur en condition de manipulation.

" 13 : Etage de sortie du préamplificateur.

" 14 : Variation en fréquence de la tension maximale de sortie du préamplificateur.

" 15 : Schéma de la porte analogique.

" 16 : Schéma par blocs du détecteur à échantillonnage.

" 17 : Non-linéarité du détecteur à échantillonnage.

" 18 : Courbe de transfert du détecteur à échantillonnage.

" 19 : Montage utilisé pour la mesure des non-linéarités par la méthode du rapport K.

" 20 : Non-linéarité de l'amplificateur sélectif.

" 21 : Non-linéarité de la porte analogique.

" 22 : Non-linéarité du préamplificateur.

" 23 : Schéma par blocs et conditions d'utilisation du récepteur.

" 24 : Schéma de l'émetteur.

" 25 : Courbe de transfert de l'émetteur.

Figure 26 : Schéma de l'alimentation, stabilisée en courant, du solénoïde de champ principal.

" 27 : Schéma par blocs de la commande logicielle du spectromètre en mesure de susceptibilité.

" 28 : Schéma par blocs de la commande logicielle du spectromètre en mesure de temps de relaxation T_1.

" 29 : Vue du réfrigérateur à dissolution.

" 30 : Vue éclatée de la chambre d'expérience.

" 31 : Principe de la mesure d'une résistance cryogénique quatre fils.

LISTE DES SYMBOLES

T	Température.
T_B	Température du bulbe de la jauge de pression osmotique.
T_c	Température de la chambre froide.
T_G	Température de gel.
H_o	Champ magnétique principal.
H_1	Champ magnétique radiofréquence.
H_M	Champ moléculaire.
H_h	Champ hyperfin.
H_L	Champ local dipolaire nucléaire.
N	Nombre de sites de la matrice par unité de volume.
E_F	Energie de Fermi du métal
$\rho(E_F), \rho$	Densité d'états électroniques au niveau de Fermi, par direction de spin et par atome.
k_B	Constante de Boltzmann.
$\hbar$	Constante de Planck.
μ_B	Magnéton de Bohr.
γ_x	Rapport gyromagnétique (x = n, noyaux; x = e, électrons; x = μ, muons).
ω_x	pulsation de résonance (x = n, noyaux; x = e, électrons; x = μ, muons).
s	Spin des électrons de conduction.
S	Spin de l'impureté magnétique.
I	Spin nucléaire.
J	Intégrale d'échange effective entre électrons localisés et de conduction.
T_1	- temps de relaxation nucléaire longitudinal.
T_2	- temps de relaxation nucléaire transverse.
$T_{1\ imp}$	- temps de relaxation venant de la contribution des impuretés à la relaxation spin-réseau.
$T_2^*{}_{imp}$	- temps de relaxation inhomogène transverse nucléaire dû aux impuretés.
τ_1	- temps de corrélation des fluctuations longitudinales d'impureté.
τ_2	- temps de corrélation des fluctuations transversales d'impureté.
D	Coefficient de diffusion de spin nucléaire.
$\mathcal{C}$	Coefficient indiquant le taux de relaxation nucléaire $(T_{1\ imp})^{-1}$ à une distance r d'une impureté $(T_1)^{-1} = \mathcal{C}\ r^{-6}$.
r_o	Rayon d'observation.

r_b	Rayon de la sphère de diffusion.
r_β	Rayon de la sphère de pseudopotentiel.
$\overline{r}$	Demi distance moyenne entre impuretés.
$\overline{V}$	Volume moyen par impureté.
c	Concentration en impureté.
n_x	Nombre de sites intérieurs à la sphère de rayon x ($x = r_o, r_b, r_\beta, \overline{r}$).
M_o	Aimantation d'équilibre nucléaire.
$M(o)$	Aimantation nucléaire immédiatement après perturbation par une impulsion de radiofréquence.
k_F	Vecteur d'onde de Fermi.
Q	Coefficient de sélectivité d'un circuit bouchon.
$\mathcal{Q}$	Moment quadrupolaire électrique.
e	Charge de l'électron.
m	Masse de l'électron.
θ_1	Temps d'application du champ radiofréquence
ρ_m	Résistivité électrique.
β_{sn}	Bande équivalente de bruit des amplificateurs sélectifs de la chaîne de réception.
β_{dn}	Bande équivalente de bruit du détecteur.
β	Angle de nutation.
δ	Epaisseur de peau.
C_e	Capacité calorifique électronique.
λ	Constante de Curie.
χ_n	Susceptibilité nucléaire.
$\langle S_z \rangle$	Aimantation d'impureté suivant l'axe Oz.
P_f	Pression fontaine.
Π	Pression osmotique.
τ_i	Constantes de temps du réseau passe bas du détecteur.
R_K	Résistance de Kapitza.
$\varkappa$	Coefficient de diffusivité thermique.
$k = \frac{TS}{E}$	Constante d'étalonnage du thermomètre en mesure de susceptibilité.
K	Coefficient de déplacement de Knight.
g	Facteur de Landé.
B_S	Fonction de Brillouin pour un spin S.
K_o	Rapport des deux tensions de sortie du générateur pilote.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I
LA THERMOMETRIE PAR RMN

I.1. Introduction 8
I.2. Présentation des concepts de base 8

1. Le paramagnétisme nucléaire. Comportement statique 8
2. Dynamique des spins et relaxation 11
3. Effets quadrupolaires 14

I.3. Déviations par rapport aux lois de Curie et de Korringa 16

1. Conditions expérimentales 16
2. Déviation par rapport à la loi de Curie 20
3. Déviations par rapport à la loi $T_1T = c^{te}$ 24

I.4. Etalonnages à 1K et thermométrie secondaire 25

1. Méthode d'étalonnage du thermomètre 29
2. Thermométrie secondaire aux températures inférieures à 1K 32

I.5. Introduction à la présentation des expériences de thermométrie 35

I.6. Influence des paramètres H_o, H_1, θ_1, sur l'amplitude du signal de précession libre 35

1. Influence de H_o 35
2. Influence de la largeur de l'impulsion d'émission θ_1 36
3. Influence de l'amplitude du champ radiofréquence H_1 38

I.7. Résultats expérimentaux dans la gamme de température 1,2 à 2K 38

1. Rapport signal sur bruit des mesures d'étalonnage 40
2. Vérification de la constante de Curie dans la gamme 1,2 à 2K 43

I.8. Résultats expérimentaux dans la gamme 25 mK - 2K 44

1. Courbe de calibration de la jauge de pression osmotique 44
2. Le cas particulier du platine 47
3. Comparaison directe cuivre-aluminium 47

I.9. Temps de relaxation spin-spin des échantillons étudiés 48

I.10. Mesure du temps de relaxation longitudinal T_1 49

1. Effets parasites de chauffage et constante de temps de relaxation thermique 50
2. Temps de relaxation du système thermique 51
3. Relaxation nucléaire et influence des échauffements 58
4. Présentation des résultats des mesures de T_1 60

I.11. L'anomalie de comportement du platine 61

I.12. Conclusion 63

./.

Chapitre II

LE CuMn EN REGIME DE VERRE DE SPINS

II.1. Introduction 68
II.2. Quelques propriétés des verres de spins 71
II.3. Mécanismes de relaxation - Diffusion de spin 73

1. Mécanismes de relaxation 73
2. Equation d'évolution de l'aimantation macroscopique 76

II.4. Résultats expérimentaux 79

1. Mesures de largeur de raie 80
2. Mesure de la relaxation longitudinale du cuivre dans CuMn 84

II.5. Présentation et discussion du midèle dit "Gruyère" 88

1. Présentation du modèle 88
2. Absence de justification du modèle dit "Gruyère" 89

II.6. Inhomogénéité de la relaxation d'impureté 91

1. Etude de la distribution $P(T_1)$ 93
2. Distribution des temps de relaxation dans la zone de température intermédiaire 96
3. Recherche du mécanisme responsable de la relaxation en régime d'interactions 97

II.7. Investigations théoriques sur les mouvements des spins en interactions et comparaison avec les autres résultats expérimentaux. 101

1. Le modèle de J. Seiden 102
2. Comparaison de nos résultats avec les autres données expérimentales : dépolarisation de muons, éffet Mössbauer 105

Chapitre III

ELECTRONIQUE DU THERMOMETRE A RMN ET
DISPOSITIFS CRYOGENIQUES ASSOCIES

III.1. Introduction 114
III.2. Le générateur pilote 114

1. Description d'une séquence de mesure simple 114
2. Le générateur pilote 115
3. Calibration du rapport K_0; stabilité à long terme du générateur pilote 117
4. Rôle et calibration de l'atténuateur du générateur pilote 118

III.3. Le préamplificateur 119

1. Etage d'entrée du préamplificateur 119
2. Etage de puissance du préamplificateur 121

./.

III.4. La chaîne de réception 123

1. L'amplificateur sélectif 123
2. La porte analogique 123
3. Le détecteur à échantillonnage 123
4. Mesure des non-linéarités du récepteur 124

III.5. L'émetteur et l'appareillage électronique complémentaire 126

1. L'émetteur 126
2. Alimentation de la bobine de champ principal 129
3. Circuits de déclenchement et de lecture 130

III.6. Dispositifs cryogéniques 132

1. Le réfrigérateur à dissolution 132
2. La chambre d'expérience 133
3. Opérations de démarrage d'une expérience à très basse température 134
4. Techniques de mesure et de régulation à très basse température 134

III.7. Conclusion 137